



MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2013/2014

Remoção de arsénio e antimónio de soluções aquosas por bio sorção

André Costa Sousa

Dissertação submetida para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE

Presidente do Júri: Doutor Manuel Fernando Ribeiro Pereira
(Professor Associado do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de
Engenharia da Universidade do Porto)

Orientador académico: Doutora Cidália Maria de Sousa Botelho
(Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de
Engenharia da Universidade do Porto)

Co-orientador: Engenheiro Hélder Durão
Instituto de Desenvolvimento e Inovação Tecnológica - IDIT

janeiro de 2014

Agradecimentos

Aproveito este espaço para agradecer a todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para a realização desta tese.

Gostaria de agradecer ao LSRE (Laboratório de Processos de Separação e Reação) do departamento de engenharia química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, por ter disponibilizado todo o material e equipamento necessários à realização do trabalho. Ao Instituto de Desenvolvimento e Inovação Tecnológica (IDIT), por ter proposto o tema em parceria com a faculdade.

Um profundo agradecimento à minha orientadora académica, Doutora Cidália Botelho, pelo precioso acompanhamento prestado na realização deste trabalho.

Em especial, à minha companheira de laboratório, Gabriela Ungureanu, pelo apoio diário na realização das experiências laboratoriais, pela partilha de conhecimento e por todo o companheirismo e amizade.

Um muito obrigado também à Ariana Pintor, Liliana Pereira, Carmen Rodrigues, Sr. Serafim Pereira, José Luís Moreira, Dna. Maria do Céu Lopes e Renata Souza, pela preciosa ajuda prestada, sem a qual não me teria sido possível terminar o trabalho em tempo útil.

Para terminar, resta-me agradecer a toda a minha família. Em especial aos meus pais, José Sousa e Ernestina Sousa, que sempre me ofereceram todas as condições para fazer o meu percurso enquanto estudante da melhor maneira possível. À minha irmã, Marina Sousa, e à minha namorada, Filipa Carregal, que sempre estiveram comigo em todos os momentos. Por fim, aos amigos Eduardo Silva, Samuel Queirós, Nuno Fonseca, Mariana Fortunato e Carlos Fernandes, por toda a amizade, companheirismo e ajuda prestada durante todo este longo percurso.

Resumo

A presença de arsénio e antimónio, em elevadas concentrações, em águas naturais de diversas zonas do globo, constitui um problema a nível global devido à sua elevada toxicidade. Tem havido por isso uma necessidade cada vez maior de encontrar soluções eficazes para a sua remoção e ao mesmo tempo economicamente viáveis, onde os bioissorventes de baixo custo são vistos como uma boa alternativa.

Neste trabalho foi testada a capacidade de remoção de arsénio e antimónio com dois bioissorventes de baixo custo, a casca de amêndoa e a alga *Ascophyllum nodosum*, pré-tratados com ferro e ácido.

Dos ensaios efetuados, apenas a bioissorção de antimónio teve êxito. A máxima remoção foi obtida com a alga pré-tratada com ferro, a pH=2 e com concentração de bioissorvente de 2 g/L, tendo-se obtido uma remoção máxima de 1,47 mg/g.

O modelo de Lagergren de pseudo-segunda ordem foi o que melhor descreveu o comportamento cinético do processo, atingindo-se o equilíbrio ao fim 8 horas.

O modelo de Freundlich foi o modelo que melhor se ajustou aos pontos experimentais ($R^2=0,994$). O modelo de Langmuir, apesar de não se ajustar tão bem aos pontos experimentais, revelou uma capacidade máxima de bioissorção da alga próxima da obtida a partir dos dados cinéticos. Durante a adsorção de Sb verificou-se uma dessorção de 1 mol de Fe por cada 3 moles de Sb adsorvidas.

Abstract

The presence of arsenic and antimony, in high concentrations present a worldwide problem due its occurrence in natural waters, due its high toxicity. There is a growing need to find effective and affordable solutions for their removal, where low cost biosorbents are seen as a good alternative.

In this study we tested the arsenic and antimony removal by two low cost biosorbents, almond shell and algae *Ascophyllum nodosum*, washed with iron and acid solutions.

In experiments, only antimony's biosorption was successful. Optimum values including pH and biomass concentration were investigated and determined at 2 and 2g/L respectively, with a maximum biosorption capacity of 1,47 mg/g.

Uptake kinetics follows the pseudo-second-order Lagergren model reaching equilibrium after 8 hours.

Equilibrium is well described by the Freundlich isotherm ($R^2 = 0,994$). Although Langmuir isotherm does not fit so well to the experimental points, revealed a maximum biosorption capacity next of algae's kinetic data.

During adsorption of Sb, occur a desorption of 1 mol of Fe for each 3 mol Sb adsorbed.

Índice

1. Introdução	1
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2 Objetivos do trabalho	1
1.3 Organização da tese	2
1.4 Arsénio e Antimónio	2
1.4.1 Ocorrência natural	2
1.4.2 Ocorrência Antropogénica	5
1.4.3 Valores de Referência e Legislação	7
1.4.4 Efeitos na Saúde	7
1.4.5 Técnicas de Remoção	8
1.4.6 Métodos de Análise	13
1.4.7 <i>Modelos de equilíbrio de bioissorção</i>	15
1.4.8 Modelos cinéticos de bioissorção	17
2. Estado da Arte	18
3 Descrição Técnica	21
3.1 Seleção e Pré-Tratamento dos Bioissorventes	21
3.2 Caracterização química dos Bioissorventes	22
3.3 Preparação de Material, Padrões e Reagentes	22
3.4 Condições Experimentais	23
3.5 Ensaaios	24
3.5.1 Estudo do efeito do pH	24
3.5.2 Estudo do efeito da razão sólido-líquido	25
3.5.3 Estudo da cinética de bioissorção	25
3.5.4 Estudo do equilíbrio de bioissorção	26
4. Resultados e Discussão	27

4.1 Caracterização química dos bioissorventes.....	27
4.1.1 Teor de humidade e matéria volátil.....	27
4.1.2 Concentração de metais.....	28
4.1.3 Análise FTIR	28
4.2 Efeito do pH	30
4.2.1 Bioissorção de arsénio	30
4.2.2 Bioissorção de antimónio.....	32
4.2 Efeito da razão sólido-líquido	33
4.3 Cinética de bioissorção	34
4.4 Equilíbrio de bioissorção.....	36
5. Conclusões.....	40
6. Avaliação do trabalho realizado.....	42
6.1 Objetivos realizados.....	42
6.2 Limitações e trabalho futuro	42
7. Bibliografia	44
Anexo 1 – Ensaio de bioissorção de arsénio e antimónio com casca de amêndoa e alga <i>Ascophyllum nodosum</i>.....	47

Índice de Figuras

Figura 1: Diagrama de especiação do As em solução aquosa pura.	5
Figura 2: Concentrações de arsénio no rio Zêzere contaminado com as escorrências das Minas da Panasqueira.	6
Figura 3: Amostras de casca de amêndoa virgem, pré-tratada com ferro e ácido, respetivamente.....	21
Figura 4: Digestão da casca de amêndoa com ácido nítrico para caracterização química.	22
Figura 5: Espectrofotómetro de absorção atómica GBC 932 Scientific Equipment PTY, modelo 932.....	24
Figura 6: Análise FTIR da a. nodosum, frequência vs transmitância.....	29
Figura 7: Análise FTIR da casca de amêndoa, frequência vs transmitância.....	30
Figura 8: Especiação de As (III) (tracejado) e As (V) em função do pH.	30
Figura 9: Bio sorção de antimónio com casca de amêndoa; C_0 Sb=10 mg/L, S/L=2 g/L.	32
Figura 10: Bio sorção de antimónio com a. nodosum com ferr;; C_0 Sb=10 mg/L, S/L=2 g/L.	32
Figura 11: Ensaio de bio sorção com diferentes proporções da razão sólido-líquido; pH=2, C_0 Sb=10 mg/L.	33
Figura 12: Ajuste cinético segundo o modelo de Lagergren de pseudo-primeira ordem; S/L=2 g/L, pH=2, C_0 Sb=10 mg/L.	34
Figura 13: Ajuste cinético segundo o modelo de Lagergren de pseudo-segunda ordem; S/L=2 g/L, pH=2, C_0 Sb=10 mg/L.	35
Figura 14: Bio sorção de antimónio e dessorção de ferro ao longo do tempo; S/L=2 g/L, pH=2, C_0 Sb=10 mg/L.	36
Figura 15: Ajuste dos modelos de equilíbrio de Langmuir e de Freundlich; S/L=2 g/L, pH=2.....	37
Figura 16: Dessorção de ferro nos ensaios isotérmicos; S/L=2 g/L, pH=2.	39

Índice de Tabelas

Tabela 1: Espécies químicas comuns de Sb e As em sistemas naturais [8]	4
Tabela 2: Resumo dos estudos de bioissorção referenciados	20
Tabela 3: Parâmetros de análise do espectrofotómetro	23
Tabela 4: Percentagem de humidade e de matéria volátil nos bioissorventes	27
Tabela 5: Concentrações de alguns elementos químicos presentes nos bioissorventes.	28
Tabela 6: Parâmetros de ajuste do modelo cinético de Lagergren de pseudo-primeira ordem.	35
Tabela 7: Parâmetros de ajuste do modelo cinético de Lagergren de pseudo-segunda ordem	35
Tabela 8: Resultados experimentais do estudo do equilíbrio de bioissorção e erros associados.....	37
Tabela 9: Parâmetros obtidos por ajuste de modelos de equilíbrio de bioissorção.	38

Notação e Glossário

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

HG-AAS – espectrofotometria de absorção atómica com geração de hidretos

HG-AFS – espectroscopia de fluorescência atómica com geração de hidretos

ICP-AES - espectroscopia de emissão atómica com plasma

ICP-MS - espectrometria de massas com plasma

IDIT - Instituto de Desenvolvimento e Inovação Tecnológica

LD – Limite de deteção

LSRE - Laboratório de Processos de Separação e Reação

OMS – Organização Mundial de Saúde

S/L – razão sólido-líquido

TR – tempo de retenção

USEPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

1. Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Hoje em dia, as empresas ligadas ao ramo industrial, têm preocupações crescentes e restrições cada vez mais exigentes, no que toca a fatores que ponham em causa a preservação da qualidade do ambiente em que estão inseridas. Com isto, é frequente as empresas procurarem apoios em entidades especializadas, a fim de satisfazerem todas as condições legalmente exigidas.

O Instituto de Desenvolvimento e Inovação Tecnológica (IDIT), é uma empresa que presta apoio a outras entidades nesse sentido, estabelecendo também parcerias com outras instituições, entre elas, a Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Neste âmbito, foi proposto pelo IDIT o estudo da viabilidade de utilização dos resíduos de casca de amêndoa, como bio sorvente de baixo custo, para tratamento de águas e águas residuais que contenham arsénio.

Os resultados obtidos mostraram uma baixa capacidade da casca para a remoção de arsénio, pelo que se resolveu testar a capacidade das algas marinhas para o efeito. Este material tem vindo a ser estudado no grupo de ambiente do LSRE há cerca de 10 anos, tendo sido considerado um ótimo adsorvente na remoção de catiões metálicos [1,2,3]. Para além do arsénio testou-se também a capacidade dos bio sorventes para a remoção de antimónio, elemento do mesmo grupo da tabela periódica do arsénio e, portanto, com propriedades químicas semelhantes.

1.2 Objetivos do trabalho

O trabalho experimental desenvolvido consistiu no estudo da capacidade da casca de amêndoa para adsorver arsénio presente em soluções aquosas, recorrendo a diferentes tratamentos da casca, os quais incluem tratamento com cloreto de ferro e ácido nítrico. Os ensaios foram executados em batch, estudando o efeito da variação do pH, da razão sólido-líquido, e posteriormente, a elaboração de estudos de cinética e de equilíbrio. Também se procedeu à caracterização química dos bio sorventes em estudo.

1.3 Organização da tese

Este trabalho está organizado em 7 capítulos. A introdução serve para efetuar uma breve descrição do enquadramento em que o trabalho está inserido, assim como a exposição da informação contida nos documentos bibliográficos consultados, acerca dos princípios teóricos relacionados com o processo de bioissorção. No estado da arte, estão expostos de forma resumida, trabalhos experimentais anteriormente realizados com conteúdo considerado relevante para o presente trabalho, pela informação neles contidos. Na descrição técnica, faz-se referência ao material e procedimentos experimentais adotados. No capítulo de resultados e discussão, são expostos e discutidos todos os resultados relevantes obtidos e necessários à compreensão integral dos mesmos. No capítulo das conclusões, encontram-se descritas as conclusões finais do trabalho. Na avaliação do trabalho realizado, faz-se uma abordagem crítica do trabalho realizado, referindo que objetivos foram alcançados, quais as limitações que surgiram na sua realização e conselhos para a realização de trabalhos que possam surgir no futuro acerca do tema. Por último, no capítulo da bibliografia, estão todas as referências bibliográficas dos documentos consultados durante a realização do trabalho.

1.4 Arsénio e Antimónio

1.4.1 Ocorrência natural

O arsénio é um elemento ubíquo no nosso meio natural, sendo o 20º elemento em maior abundância na crosta terrestre, o 14º na água do mar e o 12º no organismo humano. Na crosta terrestre encontra-se sobretudo em estados de oxidação de -3, 0, +3 e +5, incluindo ácido arsénico (H_3AsO_4 , H_3AsO_4^- , $\text{H}_3\text{AsO}_4^{2-}$), arsenitos ou arseniátos. O arsénio (III) é um ácido forte e complexa preferencialmente com óxidos de azoto. Já o arsénio (V) comporta-se como um ácido fraco, formando complexos com sulfuretos. O arsénio na forma inorgânica encontra-se sobretudo na água, sendo mais sensível à mobilização na gama de pH entre 6,5 e 8,5. As duas formas mais comuns em águas naturais são o arsenito (AsO_3^{3-}) ou arsénio trivalente, e o arseniato (AsO_4^{3-}) ou arsénio pentavalente. O arsénio (V) predomina e é estável em ambientes aeróbios, mas em

condições anaeróbias como as águas subterrâneas, é provável que a forma reduzida seja predominante [4,5].

Em termos de concentrações, o arsénio geralmente encontra-se nas águas naturais em concentrações na ordem de 1 ou 2 µg/L. Contudo, em reservatórios de águas subterrâneas naturais, onde existem depósitos minerais de sulfureto e depósitos sedimentares derivados de rochas vulcânicas, as concentrações podem aumentar de forma significativa, podendo ser superior a 12 mg/L [6]. Na maioria das rochas, a sua concentração varia entre 0,5 e 2,5 mg/kg, embora se possam encontrar concentrações mais elevadas em sedimentos argilosos granulados e em fosforite [5]. Em regiões de atividade vulcânica a concentração de arsénio é de cerca de 20 mg/kg. A sua forma sólida é cinza-prata cristalina, frágil, de peso atómico 74,9 g/mol, gravidade específica 5,73, ponto de fusão 817°C (a 28 atm), ponto de ebulição 613°C e 1 mm Hg de pressão de vapor a 372°C [7].

O antimónio aparece em menores concentrações que o arsénio no meio natural. Por ser um elemento do mesmo grupo que o arsénio, o antimónio exhibe os mesmos estados de oxidação no meio ambiente (de -3 a +5), apresentando-se geralmente sob a forma de óxidos, hidróxidos ou oxoanião no estado +5 (antimoniato) em ambientes aeróbios e +3 (antimonites) em ambientes anaeróbios [8]. O antimónio pode também existir sob duas formas, sendo uma forma metálica, brilhante, prateada, dura e quebradiça, e sob a forma não-metálica, sob a forma de um pó cinzento. Quatro alótropos de antimónio são conhecidos, sendo eles uma forma metálica estável e três formas metaestáveis (explosivo, preto e amarelo). Existem 12 isótopos de antimónio, onde apenas dois são estáveis, onde o isótopo ^{121}Sb apresenta uma abundância natural de 57% e o isótopo ^{123}Sb uma abundância de 43%. No organismo humano, o antimónio apresenta geralmente níveis inferiores a 1,0 ng/g [7].

Na tabela 1 são apresentadas as espécies químicas mais comuns de arsénio e antimónio no meio ambiente.

Tabela : Espécies químicas comuns de Sb e As em sistemas naturais [8]

	Sb	As
	Fórmula	Fórmula
Minerais	Sb_2S_3	$FeAsS$
	Sb_2O_3 (ortorrômbico)	As_2S_3
	Sb_2O_3 (cúbico)	AsS
	Sb_2O_4	
Espécies aquosas (estado de oxidação +5)	$Sb(OH)_5$	$AsO(OH)_3$ (ou H_3AsO_4)
	$Sb(OH)_6^-$ (ou SbO_3^-)	$AsO_2(OH)_2^-$ (ou $H_2AsO_4^-$)
		AsO_3OH^{2-} (ou $HAsO_4^{2-}$)
Espécies aquosas (estado de oxidação +3)	$Sb(OH)_3$ (ou $HSbO_2$)	$As(OH)_3$ (ou H_3AsO_3)
	$Sb(OH)_2^+$	
	$Sb(OH)_4^-$	$AsO(OH)_2^-$ (ou $H_2AsO_3^-$)
	$H_2Sb_2S_4$	
	$HSb_2S_4^-$	$AsO_2(OH)^{2-}$ (ou $HAsO_3^{2-}$)
Gases	SbH_3	AsH_3
	$Sb(CH_3)_3$	$As(CH_3)_3$
Outras espécies metiladas	$(CH_3)SbO(OH)_2$	$CH_3AsO(OH)_2$
	$(CH_3)_2Sb(O)OH$	$(CH_3)_2As(O)OH$
	$(CH_3)_3Sb$	$(CH_3)_3As$

Na figura 1 apresenta-se o diagrama de especiação do arsénio em solução aquosa pura. A partir da figura pode-se concluir que numa água saturada com oxigénio, a pH neutro ($10 < pE < 16$), o arsénio estará no estado de oxidação +5 formando a espécie $H_2AsO_4^-$.

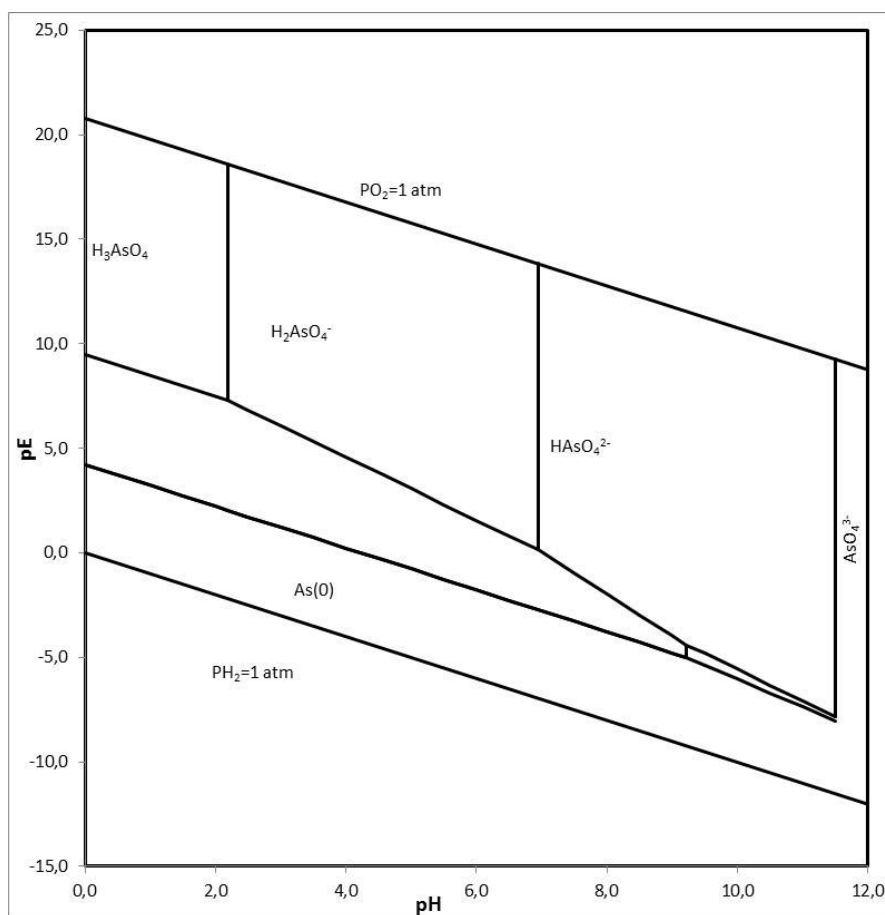


Figura : Diagrama de especiação do As em solução aquosa pura.

Para o antimónio a literatura refere a predominância da espécie $Sb(OH)_6^-$ em toda a gama de pH e numa solução aquosa pura [9].

1.4.2 Ocorrência Antropogénica

Desde o seu isolamento em 1250 por Albertus Magnus, que o manuseamento do arsénio tem sido alvo de controvérsia [4,5]. A sua mobilização no meio ambiente ocorre por via de processos naturais de desagregação dos solos, pelas atividades biológicas, reações geoquímicas, emissões vulcânicas e por diversas atividades antropogénicas. Os problemas ambientais relacionados com o arsénio resultam da mobilização em condições naturais, contudo as atividades antropogénicas têm criado impactos adicionais bastante significativos [5]. Para este facto, atividades como exploração mineira, uso de pesticidas, herbicidas, fertilizantes e poeiras provenientes da queima de combustíveis fósseis, contribuem para a ocorrência de impactos negativos na atmosfera, água e solo. O uso de aditivos com arsénio para alimentação

de gado também contribuem para o incremento dos níveis residuais presentes em plantas e animais [4,5].

Nas últimas décadas, a presença de arsénio em elevadas concentrações em águas naturais tem-se vindo a tornar num problema à escala mundial, onde os casos de poluição mais relevantes têm sido reportados em países como a China, Taiwan, Índia, Bangladesh, EUA, Canadá, México, Chile, Argentina, Nova Zelândia, Polónia, Hungria, Croácia, Sérvia e Roménia [6]. De entre estas, as populações que se encontram sob maior risco são as do Bangladesh e da região de Bengala Ocidental, no leste da Índia, por terem elevada contaminação das águas subterrâneas e por serem das regiões mais populosas do Mundo [5]. Em Portugal podem encontrar-se concentrações elevadas de arsénio nos estêreis das Minas da Panasqueira e Neves Corvo. As escorrências dessas minas contaminam os sistemas aquáticos superficiais e subterrâneos. A figura 2 apresenta as concentrações de arsénio no rio Zêzere contaminado com as escorrências das Minas da Panasqueira (*Cadernos de Geografia Coimbra, FLUC - pp. 131-142, nº 30/31 - 2011/12*).

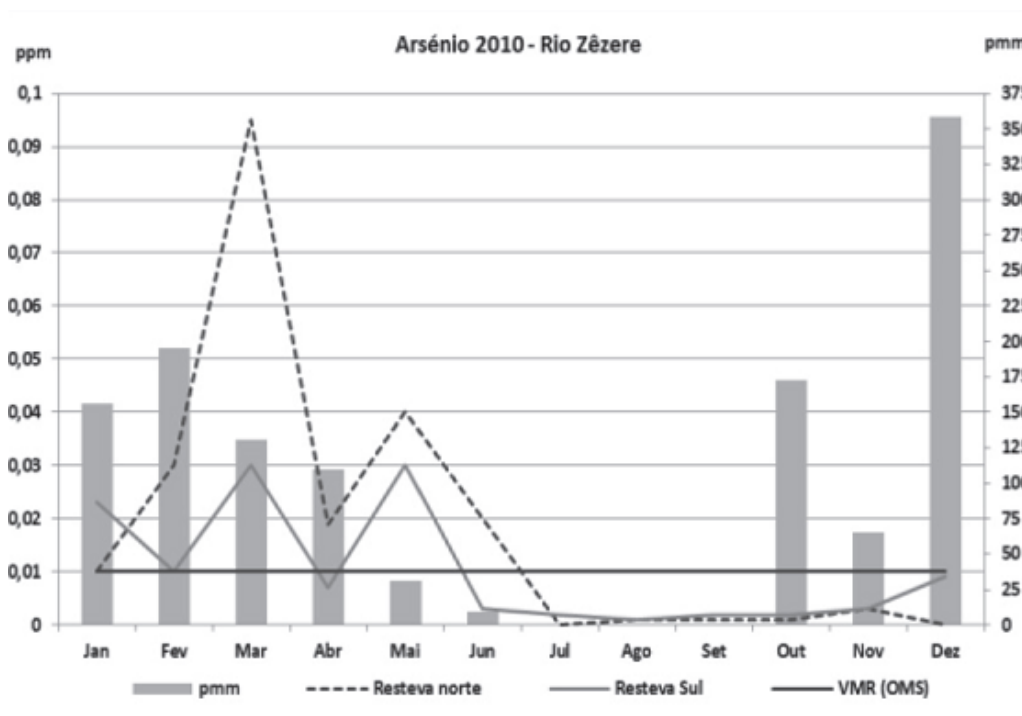


Figura : Concentrações de arsénio no rio Zêzere contaminado com as escorrências das Minas da Panasqueira.

O antimónio tem suscitado igualmente preocupações do ponto de vista ambiental e toxicológico. Este elemento é frequentemente usado em fabrico de semicondutores, díodos, retardantes de chama, placas de baterias, armas e tubagens. Já para produtos

não-metálicos, o antimónio é utilizado na produção de têxteis, tintas, vernizes, compostos de borracha, esmaltes cerâmicos e vidros [8,10].

A produção mundial de antimónio é consideravelmente maior do que a do arsénio, tendo como exemplo a produção anual de uma mina, em que se estimou que esta tenha produzido, em 2008, 165 mil toneladas de antimónio em comparação com as 40 mil toneladas de arsénio extraído. Embora o enriquecimento do meio ambiente ocorra naturalmente através de áreas de mineralização geológica, esta também ocorre por meio de atividades antropogénicas, nomeadamente atividades ligadas ao ramo industrial e mineiro, co-ocorrendo frequentemente com o arsénio [8]. Um dos casos mais relevantes encontra-se na China, onde está localizada a maior mina de antimónio do mundo, onde foram encontradas concentrações de antimónio na gama dos 1,33 a 21,8 mg/L em águas residuais, 0,037 a 0,063 mg/L em rios e 7 µg/kg a 55 mg/kg em solos, sedimentos e plantas [9].

1.4.3 Valores de Referência e Legislação

Para o arsénio, muitos países como a China e o Bangladesh, têm atualmente como referência o valor de 50 ppb (0,05 mg/L), para a concentração limite de arsénio na água para consumo humano, valor recomendado pela diretriz anterior à que está atualmente em vigor, por parte da Organização Mundial de Saúde [12]. Atualmente o valor padrão para água potável adotado pela OMS é de 10 ppb (0,01 mg/L), valor que é implementado por países como os Estados Unidos da América, Nova Zelândia, Vietname, Taiwan e União Europeia [5,11].

Relativamente ao antimónio, a diretriz da Organização Mundial de Saúde recomenda uma concentração não superior a 0,005 mg/L em águas para consumo humano [10,11].

A legislação portuguesa, segundo o Decreto-Lei nº 243/01 de 5 de setembro, que transpõe para o direito interno a Diretiva nº 98/83/CE, o valor máximo admissível de águas para consumo é de 10µg/L para o arsénio e 5µg/L para o antimónio.

1.4.4 Efeitos na Saúde

A forma mais comum de um organismo se expor à contaminação por arsénio é através da ingestão de alimentos e de água. Em alimentos, o arsénio é encontrado

particularmente em peixes e marisco, onde se encontra principalmente na forma orgânica menos tóxica. A arsina (AsH_3) é considerada a forma mais tóxica, seguida pelo arsenito (As (III)), e depois o arsenato (As (V)) e os compostos orgânicos de arsénio. Relativamente à contaminação por ingestão de água, concluiu-se que a ingestão a longo prazo de águas com concentrações de arsénio entre 0,35 a 1,14 mg/L, aumenta o risco de ocorrência de cancro de pele, pulmões, fígado, bexiga, rins, assim como a ocorrência de distúrbios neurológicos, náuseas, perdas de apetite e fraqueza muscular [5]. As lesões dérmicas são o sintoma mais observado, podendo surgir alterações da pigmentação da pele ou hiperqueratose, que geralmente ocorre após um período mínimo de exposição de cerca de 5 anos [6]. Quando se trata de intoxicação aguda, esta geralmente provoca vómitos, dores ao nível do abdómen e diarreias [5].

O antimónio provoca sintomas similares aos provocados pelo arsénio, sendo classificado como um poluente ambiental tóxico, podendo contribuir para o desenvolvimento de cancro, sendo por isso considerado um poluente de interesse prioritário por entidades como a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA em inglês) e a União Europeia. O antimónio é regulamentado como contaminante de água potável, pois é passível de provocar efeitos na saúde, tais como, náuseas, vómitos e diarreia, quando ocorre uma exposição superior ao nível máximo legislado, em períodos de exposição curtos. Exposições a longo prazo podem levar ao aumento do colesterol no sangue e diminuição dos seus níveis normais de açúcar. Os efeitos toxicológicos do antimónio estão também dependentes da forma química e estado de oxidação em que se encontra, sendo que a forma Sb (III) é 10 vezes mais tóxica do que o Sb (V) . Apesar dos efeitos adversos, o antimónio também é utilizado em tratamentos de diversas doenças provocadas por protozoários tropicais, como a leishmaniose. Também é utilizado na prevenção da SIDA [9].

1.4.5 Técnicas de Remoção

A contaminação de águas com elevadas concentrações de arsénio têm sido alvo de grande preocupação do ponto de vista ambiental [12].

Diversas tecnologias de tratamento, tanto em laboratório como *in situ*, têm sido utilizadas para a remoção do arsénio em águas para consumo, onde os tratamentos por processos físico-químicos se assumem como os principais meios de tratamento

[13]. Por norma, condições sensíveis de operação, baixa eficiência e os custos adicionais de encaminhamento das lamas resultantes da execução dos processos, são limitações inerentes à aplicação dos mesmos [12].

As referências para purificação de águas contendo antimónio, especialmente para água potável, são bastante limitadas. Contudo, devido às semelhantes propriedades químicas e toxicidade, por serem ambos metalóides pertencentes ao mesmo grupo químico, os processos de tratamento praticamente não diferem [7]. Dos métodos de extração mais utilizados para o antimónio, destacam-se a redução e precipitação química, extração por solvente, permuta iónica e adsorção [10].

1.4.5.1 Precipitação Química (Coagulação/Floculação)

Este método consiste na adição de um coagulante de forma a originar a precipitação de um metal, originando a formação de flocos que são posteriormente removidos. Os coagulantes são espécies catiónicas, que pela sua carga superficial positiva, reduzem as cargas negativas dos colóides, resultando na formação de partículas maiores, devido à aglomeração do precipitado. No caso do arsénio, é necessário proceder-se previamente à oxidação do As (III) para As (V), pois só este último é removido eficazmente [14].

A precipitação química está sobretudo dependente da concentração inicial de contaminante, dosagem de coagulante, pH e da valência das espécies existentes [12].

Dos coagulantes utilizados, tanto para arsénio como para antimónio, utiliza-se sobretudo espécies químicas contendo ferro ou alumínio [7,14], onde se destaca sobretudo o cloreto de ferro para o arsénio [12].

Estes processos têm-se revelado eficazes, conseguindo-se em alguns casos atingir a remoção de 99% do metaloide existente. Contudo, têm como desvantagens serem processos dispendiosos e com elevada produção de lamas com contaminante, podendo originar poluição secundária, inviabilizando assim a sua aplicação *in situ* [15]. Além disso, muito dificilmente se consegue reduzir a concentração de arsénio de forma satisfatória nas gamas que são desejáveis [12].

1.4.5.2 Permuta Iónica

A permuta iónica é um método que tem vindo a ser usado na remoção de contaminantes da água, tratando-se de um processo reversível de permuta de iões entre duas fases. Resinas aniónicas são frequentemente usadas para tratamentos que envolvam contaminações com arsénio, onde espécies oxi-aniónicas do arsenato ($\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}$, HAsO_4^{2-} e AsO_4^{3-}) são facilmente permutadas com o grupo funcional aniónico da resina, originando assim efluentes com baixa concentração de As (V). Como o arsenito geralmente se encontra como molécula neutra, não permitindo assim a ocorrência permuta iónica, é necessário proceder-se à pré-oxidação do As (III) para As (V), para que posteriormente possa ocorrer o processo de permuta de iões. É também frequente proceder-se ao pré-tratamento das resinas, efetuando-se lavagens com ácido clorídrico (HCl), para que a superfície desta contenha cloro, o qual é mais facilmente permutado com o arsénio.

O pré-tratamento da resina, tem como desvantagem a produção de um efluente rico em cloreto, sendo necessário proceder-se a um tratamento secundário deste, aumentando os custos do processo. Além disso, o método é sensível a aniões como o sulfato, fosfato e nitrato, que são mais facilmente permutados que o arsénio nas resinas comerciais, baixando a seletividade deste na presença destes aniões, o que torna o processo pouco atrativo [12]. Adicionalmente, há a possibilidade de ocorrer o entupimento da resina, devido à precipitação de ferro ou à existência de sólidos em suspensão, reduzindo o ciclo de vida das resinas [14].

Devido ao elevado custo de operação relativamente a outros métodos convencionais, a sua aplicação é limitada a processos de pequena e média escala. Além disso, os elevados tempos de contacto com a fase líquida e de regeneração das resinas, são outros fatores que afetam a utilização deste tipo de processo [12].

1.4.5.3 Retenção por membranas

Os processos de retenção por membranas são vistos como uma tecnologia promissora para a remoção de arsénio, tanto em compostos orgânicos como inorgânicos, para tratamento de águas para consumo. De uma forma geral, existem

quatro tipos de processos por membrana, que diferem no tamanho dos poros, que são a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa. A separação por estes processos depende do tamanho dos poros da membrana, enquanto a seletividade destas aumenta com o aumento da pressão do leito. Nas membranas de microfiltração e ultrafiltração a separação resulta de uma peneiração mecânica. Já para a nanofiltração e osmose inversa, a separação deve-se ao fluxo capilar ou à difusão em solução [12].

As membranas de microfiltração e ultrafiltração, pelo tamanho dos seus poros, só são capazes de remover arsénio sob a forma de partículas, sendo o arsénio solúvel suficientemente pequeno para atravessar as membranas. Uma vez que o arsénio particulado é escasso em ambientes aquáticos, estes tipos de membranas não são muito indicados para remover arsénio de águas. Contudo, técnicas como a coagulação e floculação podem ser aplicadas de forma a melhorar a sua eficiência na remoção de arsénio. Já a nanofiltração e a osmose inversa, processos que se processam sob alta pressão, são capazes de remover acima de 99% do arsénio (tanto As (III) como As (V)) dissolvido na água, necessitando contudo, que a água a tratar contenha uma quantidade muito baixa de sólidos suspensos [14].

Apesar da retenção por membranas ser um processo eficiente, tem como desvantagens os elevados custos de investimento e operação em pequena escala, a necessidade de operação sob altas pressões, assim como a realização de pré-tratamentos da água a tratar [12,14].

1.4.5.4 Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa em que uma substância é transferida de uma fase líquida para uma fase sólida, estabelecendo afinidade com esta através de interações físicas e/ou químicas. A adsorção física deve-se sobretudo à ocorrência de forças de Vander Waals e de forças eletroestáticas que se estabelecem entre o adsorvato e o adsorvente. Na adsorção química há formação de ligações químicas (geralmente covalentes) entre os átomos ou moléculas do adsorvato e os grupos químicos na superfície do adsorvente [12].

Entre os métodos já referidos, a adsorção é um processo que se destaca sobretudo pela sua simplicidade, eficiência e por ser pouco dispendiosa.

Atualmente é utilizada uma vasta gama de adsorventes, que engloba matéria biológica, óxidos metálicos, carvão ativado ou resinas poliméricas [6]. O carvão ativado é o adsorvente mais reconhecido em todo o Mundo para o tratamento de águas, contudo o seu elevado preço e custo de regeneração limita a sua utilização em grande escala [12]. Assim, o principal foco sobre a seleção de adsorventes, prende-se sobretudo por encontrar adsorventes de baixo custo, mas que ao mesmo tempo proporcionem uma elevada eficácia de remoção. Trabalhos recentes têm-se vindo a debruçar sobre o estudo da viabilidade da utilização de subprodutos industriais ou produtos agrícolas, tais como resíduos de chá, casca de arroz, biomassa fúngica e cinzas como adsorventes de arsénio. Por serem subprodutos industriais, estes são vistos como materiais de custo muito reduzido, para além do facto de poderem ser reciclados, questão esta importante para os atuais problemas de sustentabilidade [6].

1.4.5.5 Bioissorção

A bioissorção consiste na retenção passiva de metais por parte da biomassa. O termo “passivo” deriva do facto da biomassa utilizada ser proveniente de biomassa morta, onde os mecanismos de sorção da sua superfície se devem exclusivamente à própria composição das células, sendo um processo independente de processos metabólicos celulares. Estes mecanismos de sorção originam-se por meio de interações físico-químicas entre os grupos funcionais da parede celular e do metal, podendo ocorrer segundo mecanismos de complexação, permuta iónica e precipitação. A parede celular, sendo constituída maioritariamente por polissacarídeos, lípidos e proteínas, faz com que os metais formem complexos estáveis com estes, fixando-se. O facto de ser um mecanismo independente da atividade metabólica das células faz com que a retenção dos metais seja um processo relativamente rápido [5].

Esta técnica tem como grande vantagem apresentar um menor custo em relação aos métodos convencionais utilizados e acima referidos, uma vez que a biomassa morta geralmente provem de subprodutos industriais, como a indústria alimentar ou farmacêutica [16].

Diversos bioissorventes, como biomassa proveniente de plantas, bactérias, algas, fungos ou leveduras, têm sido utilizados para remover arsénio (III) e arsénio (V) de soluções aquosas, e a sua capacidade de sorção tem vindo a ser incrementada com a aplicação de métodos de transformação da sua superfície. [17] O uso de macroalgas marinhas castanhas, tendo como exemplo a *Ascophyllum nodosum*, como material bioissorvente também tem revelado resultados promissores. Alguns estudos mostraram que as algas mortas podem ser mais efetivas do que as células vivas, indicando mudanças na natureza da superfície celular em função da ausência de transporte ativo. As macroalgas são seres multicelulares de grandes dimensões, que habitam preferencialmente em ambientes marinhos nas costas e estuários de todo o mundo. Em Portugal, a *Ascophyllum nodosum* encontra-se preferencialmente nas rochas da zona interdita, de acordo com um estudo efetuado na costa noroeste de Portugal. [2]

Recentemente, o ferro tem vindo a ser utilizado como modificador da biomassa, apresentando este uma afinidade natural com diversas espécies de arsénio, resultando em altas eficiências de remoção [17]. Pré-tratamentos com ácido também têm sido usados para transformação da superfície dos bioissorventes, resultando na remoção de minerais, o que resulta num incremento na capacidade de bioissorção [18].

1.4.6 Métodos de Análise

Os métodos de deteção de arsénio mais utilizados são a espectrometria de absorção e emissão atómicas e a espectrometria de massas. De entre estes, a espectrometria de absorção atómica é a mais utilizada, sobretudo pela sua ampla disponibilidade, sendo frequentemente combinada com a geração de hidretos (HG), devido ao facto da espectrometria de absorção atómica com chama, por si só, não ser muito sensível [19]. Em muitos estudos, são usados métodos analíticos como a cromatografia líquida (LC) e a espectrometria de massas com plasma (ICP-MS) [7], cromatografia iónica [18] ou o método colorimétrico do azul de molibdénio [17].

A especiação do antimónio ainda representa um problema analítico desafiador. Tal como no caso do arsénio, os dados relatados na literatura são baseados

fundamentalmente em métodos de geração de hidretos. A espectroscopia de emissão atómica com plasma (ICP-AES) e a espectrometria de massas com plasma (ICP-MS), são técnicas amplamente utilizadas hoje em dia, onde o ICP-MS revela ter menos interferências espectrais e um limite de deteção mais baixo (ng/L) [7].

O método de espectrometria de absorção atómica com geração de hidretos (HG-AAS) consiste na combinação de um sistema de geração de hidretos, utilizando geralmente como agente redutor o borohidreto de sódio (NaBH_4), com um sistema de deteção da espectroscopia de absorção atómica. É durante a transferência do arsénio para o sistema de deteção, que ocorre a conversão dos compostos de arsénio para o seu hidreto volátil correspondente, por reação do agente redutor [19]. A redução resulta na produção de As (III), fruto da redução do arsénio presente na amostra acidificada, sendo posteriormente encaminhada para o sistema de deteção, o que induz um ganho de sensibilidade, uma vez que o As (III) é um composto mais volátil [20].

O método de geração de hidretos tem como vantagens o facto de ser um método com boa sensibilidade, seletividade, e pelo facto de eliminar interferências na fase gasosa que podem ser encontradas na espectrometria de absorção atómica. Contudo apresenta também algumas desvantagens, sendo algumas delas as seguintes:

- Possibilidade de o agente redutor introduzir contaminantes;
- A solução redutora ser instável e ter que ser preparada para uso imediato;
- Número restrito de compostos que podem ser detetados;
- Agente redutor não forma produtos voláteis com algumas espécies de arsénio.

Diversos estudos das condições experimentais para determinação seletiva de espécies de arsénio foram feitos, contudo, devido à variedade de configurações e condições, é difícil chegar-se a uma descrição clara de como alguns fatores influenciam a sensibilidade das medidas [19].

1.4.7 Modelos de equilíbrio de bioissorção

Para o tratamento dos resultados experimentais obtidos, selecionaram-se alguns dos modelos de equilíbrio mais utilizados na descrição do processo.

1.4.7.1 Modelo de Langmuir

A isotérmica de Langmuir tem vindo a ser aplicada com sucesso em diversos processos de bioissorção, sendo amplamente utilizada nos processos que envolvam a bioissorção de um soluto a partir de uma fase líquida [21].

A aplicação deste modelo assume que:

- Todas as espécies adsorvidas interagem apenas num único local, ou seja, que interajam unicamente com o adsorvente e não reajam entre si;
- A adsorção é limitada a uma monocamada, sendo esta a camada superficial do adsorvente;
- A energia de adsorção é idêntica em todos os centros ativos e independente da presença de espécies adsorvidas na vizinhança [22].

O modelo de Langmuir pode ser expresso pela seguinte expressão [23]:

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads} \times C(q_L - q) - k_{des}q \quad (1)$$

Onde: k_{ads} – constante de velocidade da reação direta

k_{des} – constante de velocidade da reação inversa

Quando se atinge o equilíbrio ($dq/dt = 0$), obtém-se a seguinte expressão:

$$q_{eq} = \frac{q_L K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (2)$$

Onde: C_{eq} – concentração residual de metal em solução (mg/L);

q_{eq} – quantidade de metal adsorvido (mg/g);

q_L – quantidade máxima de metal adsorvido por unidade de massa de bioissorvente (mg/g);

$K_L (=k_{ads}/k_{des})$ – constante de equilíbrio de Langmuir relacionada com a energia de bioissorção (L/mg).

De realçar ainda que este modelo não descreve as características físico-químicas inerentes ao processo de bioissorção, onde apenas serve para estabelecer uma relação matemática que descreva a relação entre a quantidade de metal adsorvido (q_{eq}) e a concentração do metal em equilíbrio na solução (C_{eq}) [23].

1.4.7.2 Modelo de Freundlich

Este modelo isotérmico assume uma superfície de sorção heterogénea e com centros ativos com diferentes energias, sendo representado pela seguinte expressão:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

Onde: K_f – constante de Freundlich (mg/g)(L/mg) $^{1/n}$;
 $1/n$ – intensidade da bioissorção ($n > 1$ se isotérmica é favorável e $n \leq 1$ se desfavorável) [24].

1.4.7.3 Modelo de Langmuir-Freundlich

Esta isotérmica descreve ambos os comportamentos de adsorções descritos pelos modelos do Langmuir e Freundlich e é adequado para modelar os efeitos de sorção dependentes do pH. A forma geral do modelo pode ser descrito da seguinte forma:

$$q = \frac{Q_m (K_a C_{eq})^n}{(K_a C_{eq})^n + 1} \quad (4)$$

Onde: q – quantidade de metal adsorvido (mg/g);

Q_m – quantidade máxima de ião metálico adsorvido por grama de adsorvente (mg/g);

K_a – constante de afinidade para adsorção (L/mg);

C_{eq} – concentração na fase aquosa em equilíbrio (mg/L);

n – índice de heterogeneidade (adimensional) [15].

1.4.8 Modelos cinéticos de bioissorção

O estudo da cinética do processo de bioissorção é necessário para selecionar as condições ótimas de operação para processos de batch em larga escala.

Para este trabalho, selecionaram-se modelos cinéticos que apresentam bons resultados na sua frequente utilização em estudos de bioissorção [21,24].

1.4.8.1 Modelo de Lagergren de pseudo-primeira ordem

A forma linear deste modelo expressa-se da seguinte forma:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (5)$$

Onde: q_e – quantidade de íões metálicos bioisorvidos no equilíbrio

(mg/g);

q_t – quantidade de íões metálicos bioisorvidos a t minutos

(mg/g);

k_1 – constante cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

A constante cinética k_1 pode ser determinada experimentalmente através do estudo do $\ln(q_e - q_t)$ em função do tempo [21].

1.4.8.2 Modelo de Lagergren de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem é descrito pela seguinte expressão:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

Onde: q_e – quantidade de íões metálicos bioisorvidos no equilíbrio (mg/g);

q_t – quantidade de íões metálicos bioisorvidos a t minutos (mg/g);

k_2 – constante cinética de pseudo-segunda ordem (g/mg.min^{-1}) [21].

2. Estado da Arte

Aryal *et al.* [17], efetuaram ensaios de bioissorção de As(III) e As(V) com biomassa de *Staphylococcus xylosus*, pré-tratada com solução padrão de 900 mg/L de Fe (III), a partir de FeCl₃ (Merck, Germany). O trabalho foi desenvolvido com vista a otimizar o processo em termos de pH, concentração de bioissorvente e tempo de contacto. Para o As (III) obtiveram uma capacidade máxima de adsorção de 54,35 mg/g, nas condições ótimas de pH 7,0, concentração de bioissorvente de 1,0 g/L e um tempo de contacto de 30 minutos. Já para o As (V), obtiveram uma capacidade máxima de adsorção de 61,34 mg/g, nas condições ótimas de pH 3,0, concentração de bioissorvente de 2,0 g/L e um tempo de contacto de 2 horas e 30 minutos. A concentração inicial de As (III) e As (V) foi de 50 mg/L e a capacidade máxima de adsorção foi calculada com recurso ao modelo de Langmuir.

Niu *et al.* [18], utilizaram casca de caranguejo pré-tratado com 1N de ácido clorídrico (55g casca seca/L HCl) para remoção de minerais da casca. O estudo envolveu o estudo de pH, onde houve um acréscimo da remoção de As (V) do pH 3,44 para o pH 2,51, decrescendo posteriormente para valores de pH abaixo de 1,99. O pH ótimo obtido foi de 2,51, com a quantidade de remoção de arsénio de 8,25 mg/g.

Chowdhury *et al.* [16], estudaram a capacidade de adsorção de biomassa residual utilizada para tratamento anaeróbio de águas. A biomassa foi testada com pré-tratamentos de PO₄ e de Cl e no estado virgem, estudando o efeito de pH, da concentração inicial de arsénio e do tempo de retenção. O trabalho englobou também numa primeira fase ensaios de equilíbrio em batch, sendo depois efetuados ensaios em coluna de leito fixo em regime contínuo.

Nos ensaios em batch, o As (V) (arsenato) registou maiores taxas de remoção que o As (III) (arsenito), verificando-se também que os pré-tratamentos da biomassa não influenciaram a capacidade de adsorção da biomassa. Dos ensaios de equilíbrio realizados, o processo ajustou-se melhor ao modelo de Langmuir do que em relação ao modelo isotérmico de Freundlich, atingindo-se a saturação do bioissorvente aos 90 minutos. Em termos cinéticos, os resultados obtidos seguiram um modelo de pseudo-segunda ordem. A máxima remoção de As (V) ocorreu a pH 5, com uma remoção de

155 µg/g, concentração de biomassa de 4 g/L e concentração inicial de As (V) de 4000 µg/L.

Uluozlu *et al.* [10], procederam a ensaios de adsorção de antimónio (III) em solução aquosa usando líquen (*Physcia tribacia*) como bioissorvente, estudando o processo em termos cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos. As condições ótimas foram determinadas através da variação do pH, concentração de biomassa, tempo de contacto e temperatura. Os modelos isotérmicos aplicados foram o de Langmuir, Freundlich e Dubinin–Radushkevich (D–R), para obtenção dos resultados de equilíbrio. Nos ensaios em batch foram abrangidas as seguintes condições: tempo de contacto de 5 a 90 minutos, pH de 2 a 10, concentração inicial de antimónio de 10 a 400 mg/L, concentração de biomassa de 1 a 20 g/L e a temperatura de 20 a 50°C. A adsorção máxima de Sb (III) de 81,1 mg/g foi obtida a pH 3, concentração de biomassa de 4 g/L, tempo de contacto de 30 minutos e a 20°C de temperatura. Em termos cinéticos, os resultados experimentais ajustaram-se melhor ao modelo cinético de Lagergren de pseudo-segunda ordem.

Sun *et al.* [9], estudaram a bioissorção do anião Sb(OH)_6^- com biomassa da cianobactéria *Microcystis virgem* e pré-tratada com 0,1 mol/L de ácido clorídrico. Para ambas as biomassas, a sua capacidade de adsorção foi testada na gama de pH compreendida entre 2,5 e 7, nas condições experimentais seguintes: concentração inicial de Sb(V) de 10,0 mg/L, concentração de biomassa de 1g/L, tempo de contacto de 2 horas, volume das amostras de 20 mL. No geral, a biomassa tratada com ácido revelou ter eficiências de remoção de 2 ou 3 vezes superiores à da biomassa virgem, verificando-se um decréscimo da eficiência da adsorção com o aumento do pH, onde o pH ótimo obtido foi de 2,5 em ambas. No ensaio de equilíbrio, verificou-se um acréscimo da capacidade de bioissorção de 107 para 9610 mg/kg com o aumento da concentração inicial de Sb (V) entre a gama de 10 a 140 mg/L, entre a biomassa virgem e a tratada com ferro. Em termos de equilíbrio, os resultados experimentais obtidos ajustaram-se ao modelo isotérmico de Freundlich.

Na tabela 2, encontra-se um quadro resumo dos estudos de bioissorção referenciados.

Tabela : *Resumo dos estudos de bioissorção referenciados*

Biossorvente	Elemento	Método de Análise	Capacidade		Condições Experimentais	Referência
			Máxima	Adsorção		
Biomassa de <i>Staphylococcus xylosus</i> com Fe (III)	As (III)	Método colorimétrico do azul de molibdênio	54,35 mg/g	(Langmuir)	q=45mg/g pH: 7,0 S/L: 1,0 g/L TR: 30 min C ₀ = 200 mg/L	[17]
Biomassa de <i>Staphylococcus xylosus</i> com Fe (III)	As (V)	Método colorimétrico do azul de molibdênio	61,34 mg/g	(Langmuir)	q=55mg/g: pH: 3,0 S/L: 2,0 g/L TR: 2,5h C ₀ = 180 mg/L	[17]
Casca de caranguejo com lavagem em ácido	As (V)	Cromatografia iônica	8,25 mg/g		pH: 2,5 S/L: 2 g/L TR: 24 h C ₀ =525 mg/L	[18]
Biomassa anaeróbia	As (V)	Método colorimétrico e ICP-MS	0,155 mg/g		pH: 5 S/L: 4g/L C ₀ As(V): 4 mg/L TR: 1,5h T: 22°C ±2	[16]
Biomassa de líquen (<i>Physcia tribacia</i>)	Sb (III)	HG-AAS	81,1 mg/g	(Langmuir)	q= 60 mg/g: - pH: 3 - S/L: 4 g/L - TR: 30 min - T: 20°C - C ₀ = 275mg/L	[10]
Biomassa da cianobactéria <i>Microcystis</i> com ácido clorídrico	Sb(V) (anião Sb(OH) ₆ ⁻)	HG-AFS	9,61 mg/g		pH: 2,5 S/L: 1 g/L TR: 2h C ₀ Sb(V): 140 mg/L	[9]

3 Descrição Técnica

3.1 Seleção e Pré-Tratamento dos Bioissorventes

Para os ensaios a realizar, selecionou-se a granulometria de 1 a 3 mm para a casca de amêndoa, por peneiração. Para a alga não se efetuou este procedimento.

Com a finalidade de alterar as propriedades físicas e químicas dos bioissorventes utilizados, procedeu-se a um tratamento com cloreto de ferro e a outro com ácido nítrico.



Figura : Amostras de casca de amêndoa virgem, pré-tratada com ferro e ácido, respetivamente.

3.1.1 Tratamento com Cloreto de Ferro:

- Preparação para 2 litros de solução, para concentração de 0,05M:
 - 16,24 g de FeCl_3 (Merck, $\geq 98\%$);
 - 20 g de bioissorvente;
 - Manutenção de pH entre 2,8 e 3,5;
- Deixar em agitação 24h;
- Lavagens com água destilada (meia hora cada) até pH neutro;
- Secagem durante 24h a 45°C .

3.1.2 Tratamento com Ácido Nítrico:

- Preparação para 5 litros de solução, ácido nítrico (Sigma-Aldrich, $\geq 65\%$) a 20%:
 - 321 mL de ácido nítrico ;
 - 40 g de bioissorvente;
- Deixar 6h em agitação;
- Lavagens com água destilada (meia hora cada) até pH 4;
- Secagem de 24h a 45°C .

3.2 Caracterização química dos Bioissorventes

Para caracterização química dos bioissorventes, recorreu-se à análise por espectroscopia por infravermelho – FTIR, usando um espectrofotômetro Shimadzu – IRAffinity-1, a fim de se determinar quais os grupos funcionais presentes na superfície dos bioissorventes. Para determinar a composição química de cada adsorvente, os materiais foram digeridos com ácido nítrico $\geq 65\%$ (Sigma-Aldrich).

Para a determinação da percentagem de humidade submeteram-se os bioissorventes a uma secagem em estufa a 105°C durante 24 horas, sendo os cálculos efetuados com base na massa das amostras antes e depois da secagem. As amostras secas foram posteriormente queimadas durante 3 horas a 550°C até ficarem em cinza, determinando-se, novamente com base nas massas inicial e final das amostras, a percentagem da matéria volátil.



Figura : Digestão da casca de amêndoa com ácido nítrico para caracterização química.

3.3 Preparação de Material, Padrões e Reagentes

O material de vidro utilizado nos ensaios foi mergulhado 24 horas numa solução de HNO_3 , $\geq 65\%$ (Sigma-Aldrich), diluído a 20%, e posteriormente lavado com água destilada.

As soluções para os ensaios de adsorção e as soluções padrão a usar na reta de calibração foram obtidas a partir de uma solução padrão de H_3AsO_4 de 1001 ± 3 mg/L e 4% de HNO_3 (Merck), e de solução padrão de Sb de 1000 ± 4 mg/L e 2% de HNO_3 (Fluka Analytical). Para o ajuste de pH foram usadas soluções de HNO_3 2M, 0,5M e 0,1M, preparadas a partir de solução de $\text{HNO}_3 \geq 65\%$ (Sigma-Aldrich) e de NaOH 0,1M, 1M e 10M, preparadas a partir de NaOH sólido com pureza 97,0% (Maialab).

3.4 Condições Experimentais

As análises de As e Sb foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica com chama, recorrendo aos espectrofotómetros GBC 932 Scientific Equipment PTY, modelo 932 e Unicam, modelo 939, respetivamente.

Tabela : Parâmetros de análise do espectrofotómetro

Parâmetros Instrumentais		
Elemento	As	Sb
Corrente da Lâmpada (mA)	8,0	8,0
Comprimento de Onda (nm)	193,7	217,6
Largura da Fenda (nm)	1,0	0,2
Parâmetros de Controlo da Chama		
Tipo de Chama	N_2O - Acetileno	Ar - Acetileno
Caudal de Combustível (l/min)	6,00	1,3
Fluxo de Oxidante (l/min)	10,0	10,0
Ângulo do Queimador (graus)	0,0	0,0

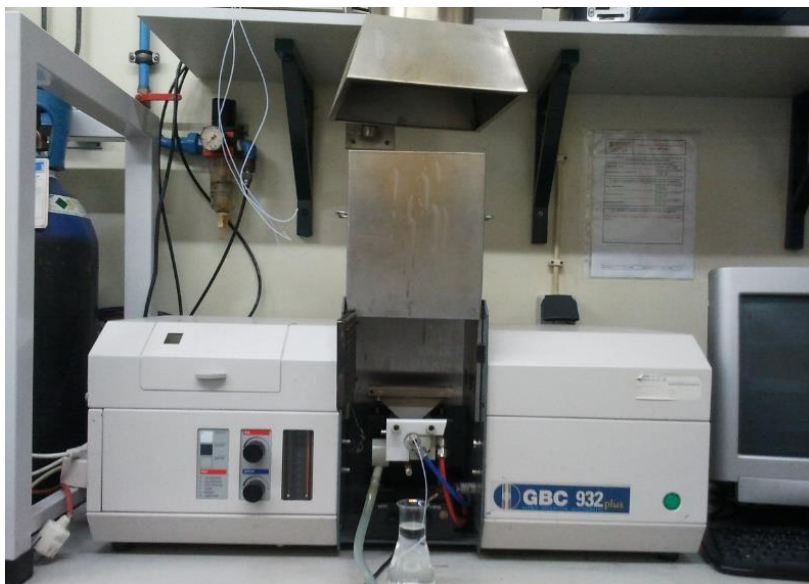


Figura : Espectrofotómetro de absorção atómica GBC 932 Scientific Equipment PTY, modelo 932.

3.5 Ensaios

3.5.1 Estudo do efeito do pH

O pH foi medido com um medidor de pH *HANNA Instruments HI*. O procedimento experimental para todos os ensaios efetuados foi o seguinte:

- Pesagem das amostras de bioabsorvente de acordo com o volume de solução inicial e a razão sólido-líquido estabelecida para o ensaio (2 g/L);
- Preparação da solução inicial de 10 mg/L (As ou Sb), efetuando-se uma diluição de 100 vezes com água ultrapura, a partir das soluções padrão As ou Sb já referenciadas;
- Ajuste de cada amostra para o pH pretendido;
- Introdução dos volumes de solução inicial e de massa de bioabsorvente pretendidos nos matrizes;
- Início do ensaio em placa de agitação magnética, com monitorização permanente dos valores de pH das suspensões até estes estabilizarem;
- Após 24 horas, filtração para balão volumétrico de 50 mL e acerto do volume até ao traço com o filtrado.

3.5.2 Estudo do efeito da razão sólido-líquido

Após o estudo do efeito da variação de pH, selecionou-se o pH ótimo obtido (com maior quantidade de contaminante bioissorvido por massa de bioissorvente) e fez-se variar a concentração de bioissorvente:

- Pesagem das amostras de bioissorvente de acordo com o volume de solução inicial e as razões sólido-líquido pretendidas para o ensaio;
- Preparação da solução inicial de 10 mg/L de antimónio, efetuando-se uma diluição de 100 vezes com água ultrapura, a partir da solução padrão já referenciada;
- Ajuste de cada amostra para o pH ótimo obtido;
- Introdução dos volumes de solução inicial e de massa de bioissorvente pretendidos nos matrizes correspondentes, de forma a obter-se concentrações de bioissorvente de 3 g/L, 4 g/L e 5 g/L;
- Início do ensaio em placa de agitação magnética, com monitorização permanente dos valores de pH ótimo das suspensões até estes estabilizarem;
- Após 8 horas, recolha e introdução das amostras para balões volumétricos após filtração, para posterior análise.

3.5.3 Estudo da cinética de bioissorção

Com o processo de bioissorção otimizado em termos de pH e razão sólido-líquido, procedeu-se ao estudo cinético da bioissorção, através do seguinte procedimento experimental:

- Pesagem das amostras de bioissorvente de acordo com o volume de solução inicial e a razão sólido-líquido ótima (2 g/L);
- Preparação da solução inicial de 10 mg/L de antimónio, efetuando-se uma diluição de 100 vezes com água ultrapura, a partir da solução padrão de 1000 mg/L;
- Ajuste de cada amostra para o pH ótimo;
- Introdução dos volumes de solução inicial e de massa de bioissorvente ótima nos matrizes correspondentes;
- Início do ensaio em placa de agitação magnética, com monitorização permanente dos valores de pH das suspensões até estes estabilizarem;

- Após 15 minutos, 30 minutos, 1h, 2h, 4h, 8h e 24h, recolha e introdução das amostras para balões volumétricos após filtração, para posterior análise.

3.5.4 Estudo do equilíbrio de bioissorção

Com o processo de bioissorção otimizado em termos de pH e razão sólido-líquido, procedeu-se ao estudo isotérmico do equilíbrio:

- Pesagem das amostras de bioissorvente de acordo com o volume de solução inicial e a razão sólido-líquido ótima (2 g/L);
- Preparação das soluções iniciais (2 mg/L, 5 mg/L, 7 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L e 20 mg/L) de antimónio, efetuando-se as respetivas diluições a partir da solução padrão de 1000 mg/L;
- Ajuste de cada amostra para o pH ótimo;
- Introdução dos volumes de solução inicial e de massa de bioissorvente pretendidos nos matrizes correspondentes;
- Início do ensaio em placa de agitação magnética, com monitorização permanente dos valores de pH das suspensões até estes estabilizarem;
- Após 8 horas, recolha e introdução das amostras para balões volumétricos após filtração, para posterior análise.

4. Resultados e Discussão

4.1 Caracterização química dos bioissorventes

4.1.1 Teor de humidade e matéria volátil

Na tabela 4 encontram-se apresentados os resultados de percentagem de humidade e de matéria volátil para os dois adsorventes estudados, quer na forma virgem quer após os pré-tratamentos com ferro e com ácido. De acordo com a bibliografia [2,14] o pré-tratamento das superfícies com ácido e com ferro faz aumentar a capacidade de bioissorção de arsénio, devido à grande afinidade do arsénio com o ferro. Na natureza o arsénio surge associado a minerais como a arsenopirite, FeAsS.

Tabela : Percentagem de humidade e de matéria volátil nos bioissorventes

		% Humidade	% Matéria Volátil
Casca de amêndoa	Virgem	1,42	98,8
	Ferro	3,83	99,6
	Ácido	3,87	100
Alga	Virgem	9,54	78,8
	Ferro	7,44	86,2

Os valores obtidos para a matéria volátil foram calculados com base no peso seco das amostras. Os resultados da tabela 4 encontram-se em conformidade com o que seria previamente expectável, onde a alga apresenta uma porção de humidade superior à da casca de amêndoa. Em relação à matéria volátil, a casca de amêndoa é composta quase na totalidade por esta, enquanto que a alga virgem, apresentou uma percentagem de 79%, valor concordante com o obtido por Freitas (2007) [2], cujo teor de cinzas se situou na gama dos 19 a 24%.

4.1.2 Concentração de metais

Na tabela 5 são apresentados os valores obtidos para a concentração de metais em cada um dos bioissorventes estudados:

Tabela 5: Concentrações de alguns elementos químicos presentes nos bioissorventes.

		Casca de amêndoa			Alga (<i>Ascomyces nodosum</i>)	
		Virgem	Ferro	Ácido	Virgem	Ferro
Concentração (mg/g)	Alumínio	<0,045	<0,045	<0,045	0,059±0,001	0,048±0,006
	Cálcio	0,389±0,005	0,20±0,02	0,10±0,03	0,16±0,05	0,22±0,03
	Ferro	0,016±0,002	1,63±0,05	0,014±0,003	0,094±0,008	0,400±0,003
	Magnésio	0,185±0,006	0,046±0,002	0,034±0,006	10,39±0,02	2,366±0,007
	Manganês	0,003±0,001	0,004±0,001	<0,0015	0,021±0,001	0,04±0,02
	Potássio	0,296±0,009	<0,003	<0,003	25,05±0,04	2,374±0,004
	Sódio	0,05±0,02	0,134±0,002	0,04±0,02	24,59±0,03	14,02±0,02

É possível verificar que a casca de amêndoa virgem apresenta concentrações mais elevadas de cálcio, magnésio e potássio na sua constituição. Após o tratamento com ferro, naturalmente este passou a ser o elemento predominante na sua composição.

Em relação à alga, os elementos predominantes são o sódio, potássio e o magnésio, estes são os elementos predominantes na constituição da água dos mares e oceanos. Depois do tratamento com ferro, a concentração de todos os elementos diminui por dissolução na fase aquosa. A concentração de ferro fixada na alga é bastante menor do que a fixada na casca de amêndoa, sugerindo uma maior afinidade do ferro com este último bioissorvente.

4.1.3 Análise FTIR

A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier é uma análise que permite determinar quais os grupos funcionais dos bioissorventes responsáveis pelo processo de bioissorção. Os grupos funcionais são identificados através da existência de picos em determinadas frequências, que lhes são características. Nas figuras 6 e 7, encontram-se os resultados da análise por FTIR das superfícies dos dois bioissorventes estudados com e sem pré-tratamento das superfícies:

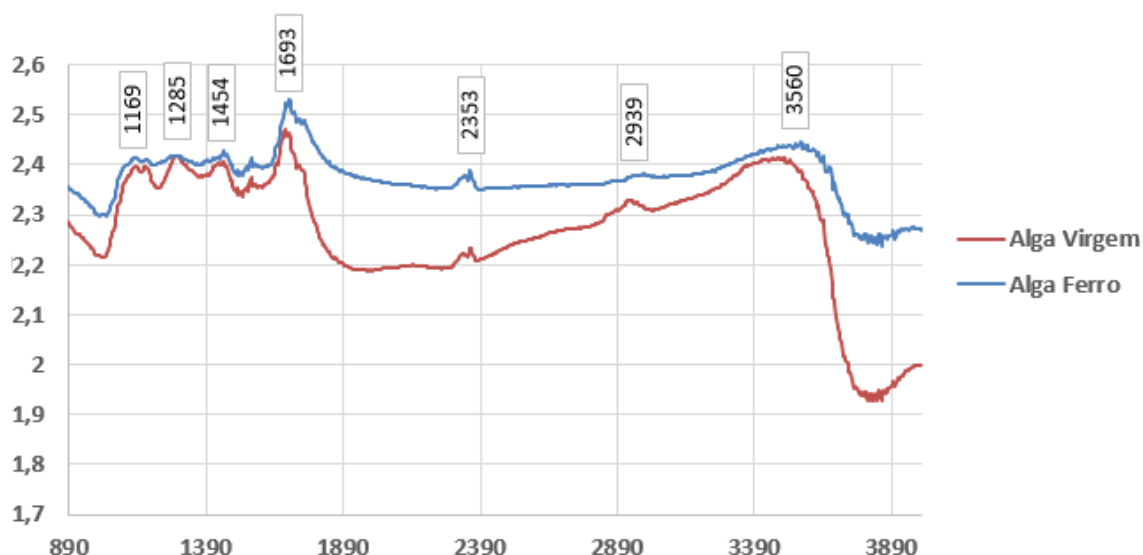


Figura : Análise FTIR da *a. nodosum*, frequência vs transmitância.

Os picos na banda de frequência compreendida entre 1033 cm^{-1} e 1261 cm^{-1} pode estar associadas às vibrações de distensão do C-O e N-H. O pico 1454 cm^{-1} corresponde a uma flexão de grupos CH_3 e CH_2 , podendo igualmente corresponder à presença da ligação C=O. A frequência de 1693 cm^{-1} correspondem às bandas de amidas I e II existentes nas proteínas, e à distensão da ligação dupla C=O dos grupos carboxílicos. A banda de 2353 cm^{-1} corresponde à ligação O=C=O do dióxido de carbono. O pico na frequência 2939 cm^{-1} corresponde à distensão da ligação C-H das cadeias alifáticas. A banda larga que culmina no valor máximo na frequência de 3560 cm^{-1} , atribui-se à presença do grupo O-H da glucose, constituinte da parede celular de uma célula vegetal, assim como o grupo N-H das aminas [1,2]. De acordo com os resultados apresentados na figura 6 o tratamento com ferro leva a uma diminuição do número de grupos amida, carboxílicos e O-H das superfícies, sugerindo que a fixação do ferro se dá nesses grupos.

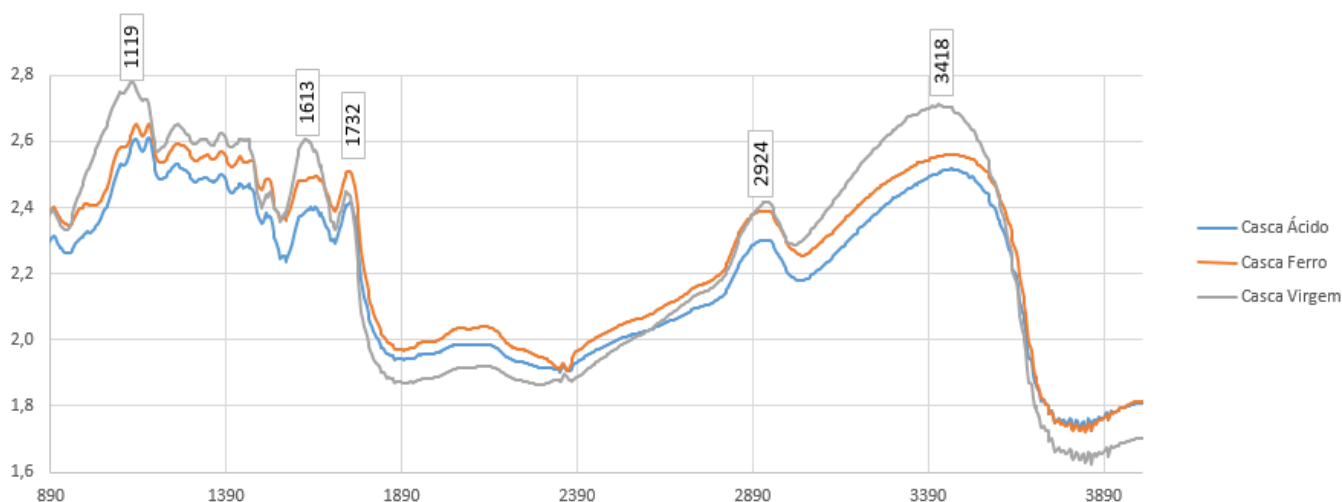


Figura : Análise FTIR da casca de amêndoa, frequência vs transmitância.

A casca de amêndoa apresenta sensivelmente o mesmo padrão, onde a exceção é o pico de 1732 cm^{-1} , que corresponde à distensão $\text{C}=\text{O}$ dos grupos COOH , também a intensidade da banda correspondente à distensão da ligação $\text{C}-\text{H}$ das cadeias alifáticas aparece mais intensa na casca de amêndoa [17]. Tal como na alga, o pré-tratamento da superfície faz baixar o número de grupos carboxílicos e $\text{O}-\text{H}$, tanto no tratamento com ferro como com ácido. Os iões H^+ do ácido deverão protonar aqueles centros ativos da superfície.

4.2 Efeito do pH

4.2.1 Bioissorção de arsênio

A gama de valores de pH foi selecionada de acordo com o seguinte diagrama de especiação de arsênio, representado na figura 8:

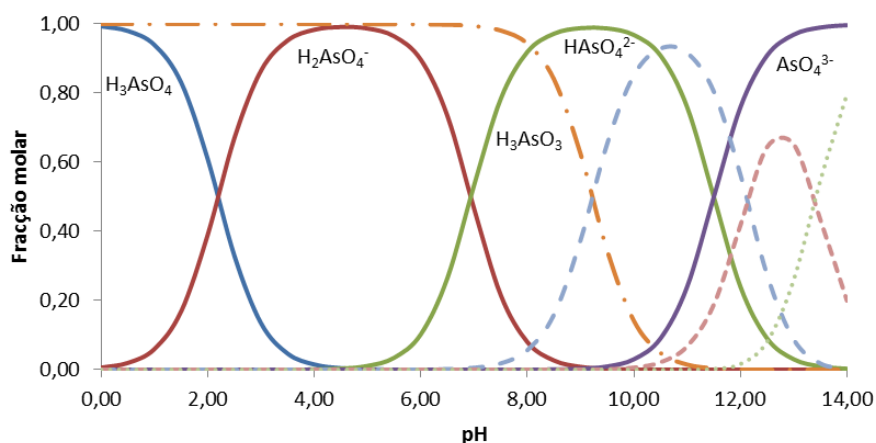


Figura : Especiação de As (III) (tracejado) e As (V) em função do pH.

Para a casca de amêndoa, a gama de valores de pH estudados variou consoante a especiação do arsénio e do tipo de casca a utilizar.

Para a casca tratada com ferro, selecionou-se a gama de 2, 2,5, 3 e 4. Segundo a figura 8, dentro desta gama de pH, o arsénio em solução aquosa encontra-se predominantemente na forma negativa H_2AsO_4^- , onde facilita a ligação com a superfície da casca carregada positivamente com ferro. A razão de não se ter elevado o pH para valores mais elevados, foi devido ao facto de o ferro precipitar a partir do pH 3.

Para a casca tratada com ácido e para a casca virgem, efetuaram-se os ensaios para os valores de pH 1, 2, 3 e 4. A pH 1, o arsénio encontra-se sobretudo na forma neutra H_3AsO_4 , que poderia facilitar a adsorção na superfície originalmente neutra da alga, mas a pH=1 a superfície deverá estar protonada o que dificultará a fixação da espécie neutra.

Os resultados da bioissorção de arsénio foram analisados no espectrofotómetro GBC 932 Scientific Equipment PTY, modelo 932. Os resultados obtidos demonstraram que não ocorreu a bioissorção do arsénio em nenhuma das condições estudadas.

Face aos resultados obtidos, optou-se por estudar outro bioissorvente. Em trabalhos anteriores [1], realizados no mesmo laboratório, foi demonstrada a capacidade das algas para a remoção de arsénio, embora com percentagens de remoção baixas. Com base nesses resultados procedeu-se a ensaios de bioissorção de arsénio em alga *Scopphyllum nodosum*, pré-tratada com ferro e com ácido. A gama de pH selecionada seguiu o mesmo raciocínio que o adotado para a casca de amêndoa.

Os ensaios foram igualmente analisados no espectrofotómetro GBC 932 Scientific Equipment PTY, modelo 932. Também nesta situação não se verificou qualquer adsorção de arsénio.

Foi feito um ensaio em branco para testar possíveis efeitos de contaminação do material de vidro, não se tendo verificado qualquer acréscimo na concentração de arsénio no fim do ensaio. Concluiu-se assim que o método de lavagem do material de vidro usado é adequado.

Os resultados obtidos levaram-nos a abandonar o estudo com arsénio tendo-se optado por estudar a bioissorção de antimónio nos mesmos bioissorventes.

4.2.2 Bioissorção de antimónio

A gama de valores de pH selecionados para os ensaios de antimónio foi baseada nos melhores valores utilizados em estudos de bioissorção realizados no laboratório. Para o antimónio, também se testou a alga tratada com ferro. De referir que todas as análises dos ensaios de bioissorção com antimónio, foram realizadas no espectrofotómetro de absorção atómica Unican, modelo 939.

Os ensaios de bioissorção de antimónio estão expostos nas figuras 9 e 10:

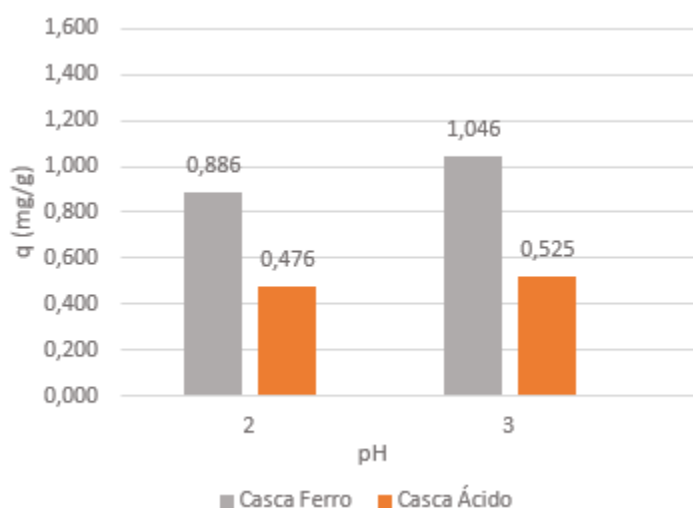


Figura : Bioissorção de antimónio com casca de amêndoa; $C_0 \text{ Sb}=10 \text{ mg/L}$, $S/L=2 \text{ g/L}$.

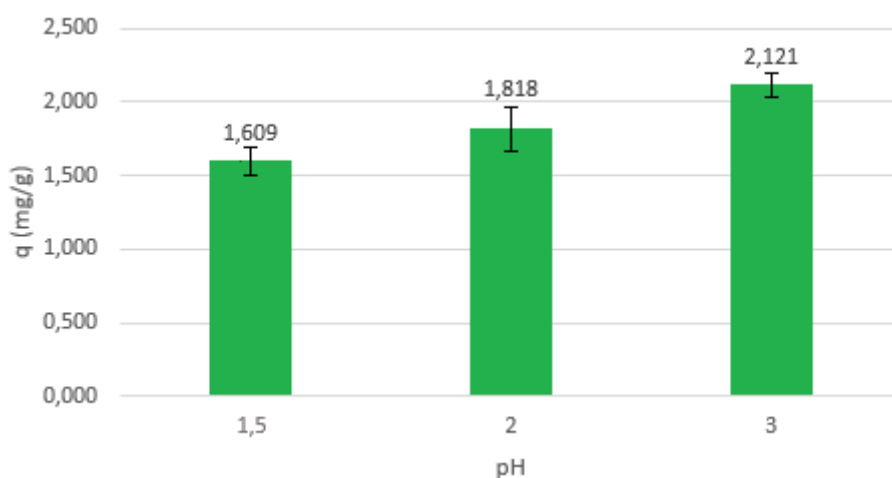


Figura : Bioissorção de antimónio com *a. nodosum* com ferr.; $C_0 \text{ Sb}=10 \text{ mg/L}$, $S/L=2 \text{ g/L}$.

Pela análise das figuras, concluiu-se que os ensaios que resultaram numa maior concentração de antimónio bioissorvida foram aqueles com alga tratada com ferro. É

possível também observar que à medida que o pH sobe dentro da gama de pH de 1,5 a 3, a capacidade de bioissorção aumenta, tanto para a casca de amêndoa como para a alga.

Apesar de o pH ótimo ter sido o pH 3 para a alga tratada com ferro, optou-se por efetuar os ensaios de otimização da razão sólido-líquido a pH 2. Isto porque na maior parte dos ensaios a pH 3 havia precipitação do ferro, o que obrigava a uma filtração da amostra antes da análise e, por conseguinte, à possibilidade de introdução de mais erros experimentais, uma vez que há possibilidade de haver retenção do adsorvato no papel de filtro.

A partir desta série de experiências optou-se por abandonar os estudos com a casca de amêndoa como bioissorvente, já que apresentava uma capacidade de fixação de Sb cerca de 50% mais baixa do que a da alga tratada com ferro.

4.2 Efeito da razão sólido-líquido

Com a otimização do processo em termos de pH, procedeu-se ao estudo do efeito da variação da concentração de bioissorvente em suspensão. Os resultados obtidos encontram-se na figura 11:

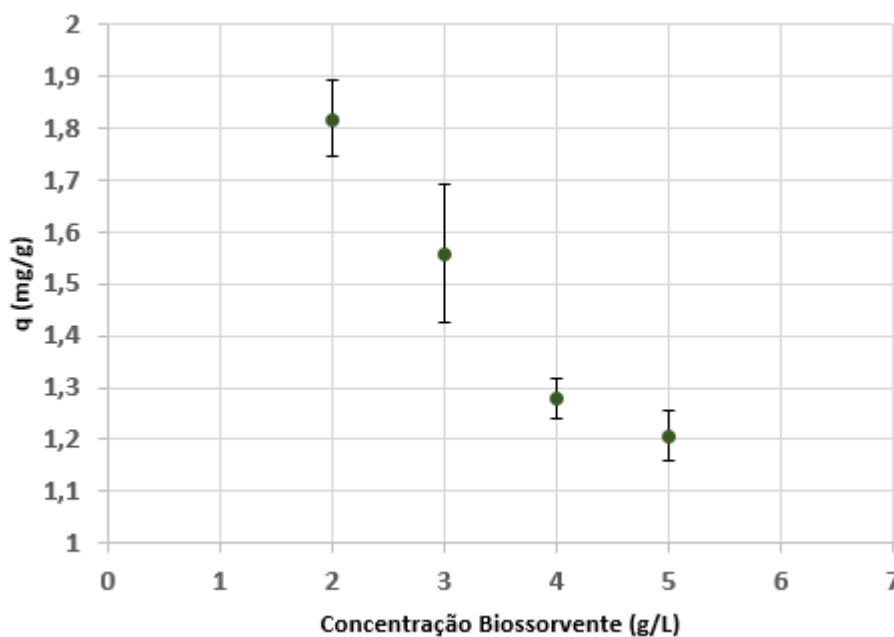


Figura : Ensaio de bioissorção com diferentes proporções da razão sólido-líquido; pH=2, C_0 Sb=10 mg/L.

Da figura 11 é possível verificar que a concentração de bioissorvente de 2 g/L foi a que reteve maior quantidade de antimónio por unidade de massa. Aumentando a concentração de bioissorvente, para a mesma concentração de metal em solução, aumenta a percentagem de remoção mas diminui a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente. Isto porque uma maior concentração de adsorvente corresponde a um maior número de sítios ativos disponíveis para a mesma concentração de antimónio em solução.

4.3 Cinética de bioissorção

Uma vez fixado o pH ótimo de 2 e a concentração de bioissorvente de 2 g/L, procedeu-se ao estudo cinético do processo de bioissorção. Nesse estudo recorreu-se aos modelos cinéticos de Lagergren de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, à semelhança de diversos estudos consultados [10,21,22,23,24], de modo a concluir acerca do mecanismo cinético do processo de bioissorção.

O ajuste obtido através da aplicação do modelo de Lagergren de pseudo-primeira ordem encontra-se na figura 12:

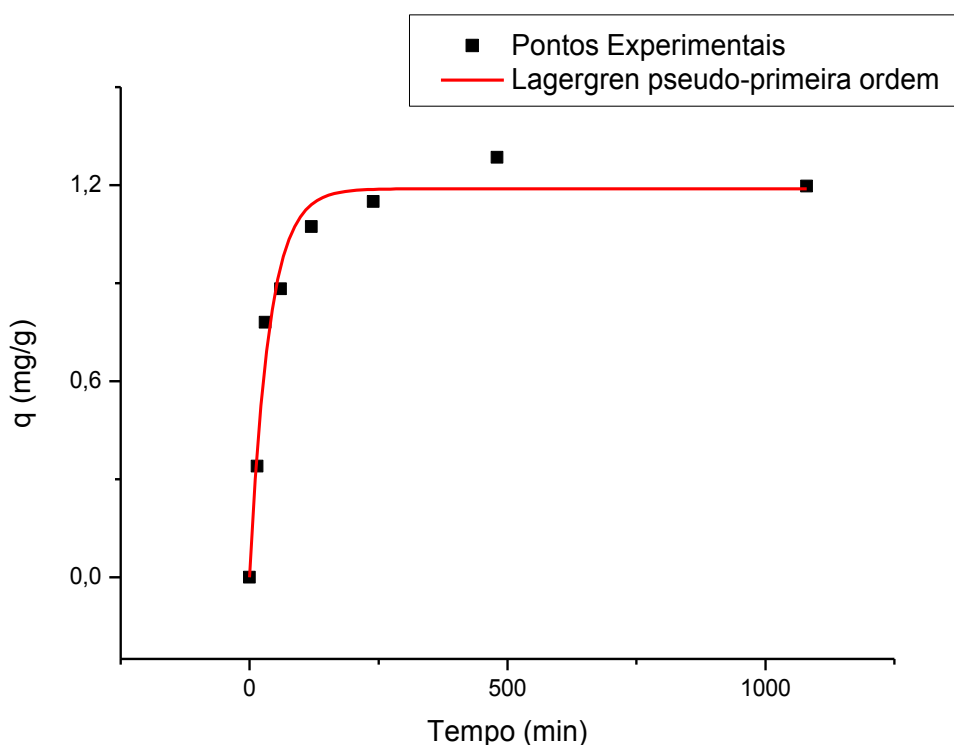


Figura : Ajuste cinético segundo o modelo de Lagergren de pseudo-primeira ordem; $S/L=2$ g/L, $pH=2$, C_0 $Sb=10$ mg/L.

Na tabela 6 encontram-se os resultados do ajuste obtido:

Tabela : Parâmetros de ajuste do modelo cinético de Lagergren de pseudo-primeira ordem.

q_e (mg/g)		K_1 (min^{-1})		R^2
Valor	Erro	Valor	Erro	Valor
1,19	0,05	$2,7 \times 10^{-2}$	$0,4 \times 10^{-2}$	0,969

Da aplicação do modelo de Lagergren de pseudo-primeira ordem, obteve-se uma quantidade de antimônio bioissorvido em equilíbrio de 1,19 mg/g, assim como uma constante cinética de pseudo-primeira ordem de $2,7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Os resultados da aplicação do modelo cinético de Lagergren de pseudo-segunda ordem estão expostos na figura 13 e na tabela 7:

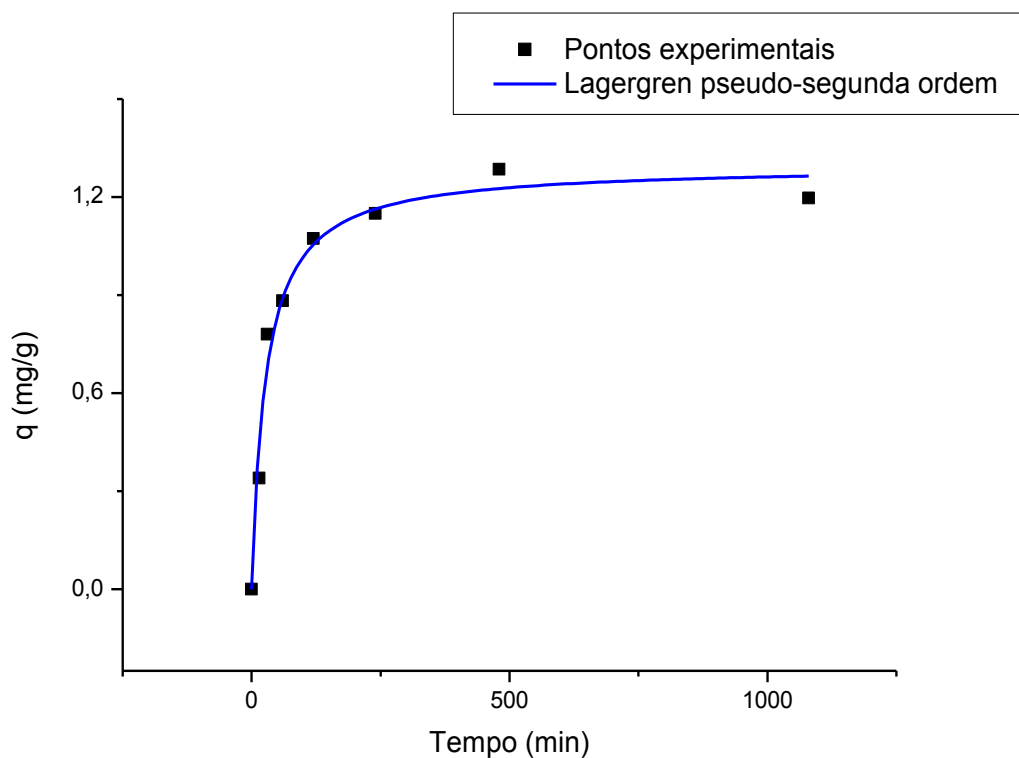


Figura : Ajuste cinético segundo o modelo de Lagergren de pseudo-segunda ordem; $S/L=2 \text{ g/L}$, $\text{pH}=2$, $C_0 \text{ Sb}=10 \text{ mg/L}$.

Tabela : Parâmetros de ajuste do modelo cinético de Lagergren de pseudo-segunda ordem

q_e (mg/g)		K_2 (g/mg.min $^{-1}$)		R^2
Valor	Erro	Valor	Erro	Valor
1,30	0,06	$2,8 \times 10^{-2}$	$0,7 \times 10^{-2}$	0,973

Analisando os resultados obtidos, o modelo de Lagergren de pseudo-segunda ordem estimou uma quantidade de bioissorção da alga com ferro em equilíbrio de 1,30 mg/g, com uma constante cinética de pseudo-segunda ordem de $2,81 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Em suma, o modelo de Lagergren de pseudo segunda ordem, e em concordância com a bibliografia consultada, descreve melhor o comportamento cinético do processo de bioissorção de metais. Os dois modelos ajustam igualmente bem a parte inicial da curva pelo que os dois valores de k são semelhantes. O ajuste cinético revela também que o equilíbrio se atinge ao fim de aproximadamente 8 horas.

A dessorção de ferro por parte da alga ao longo do tempo também foi analisada durante o estudo cinético, estando os resultados expostos na figura 14:

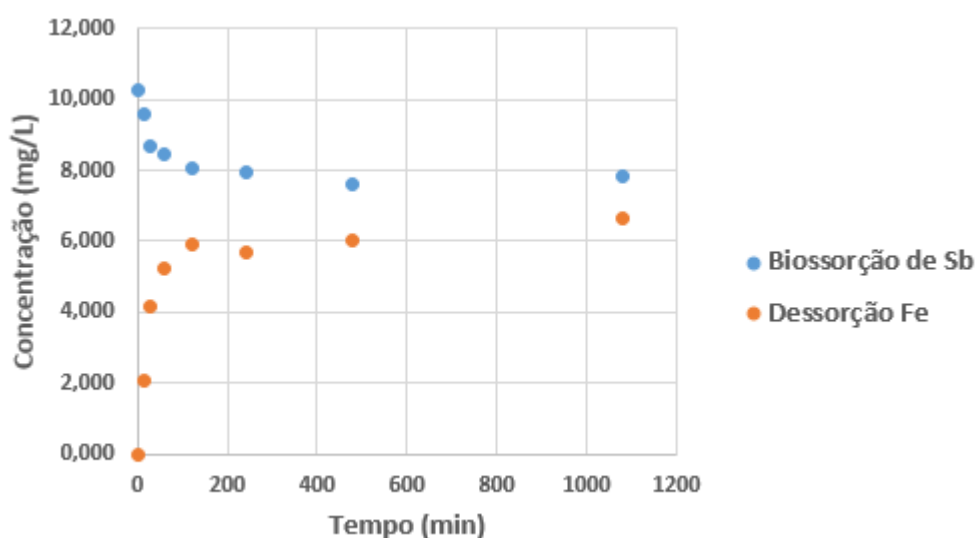


Figura : Bioissorção de antimónio e dessorção de ferro ao longo do tempo; $S/L=2 \text{ g/L}$, $\text{pH}=2$, $C_0 \text{ Sb}=10 \text{ mg/L}$.

Estes resultados sugerem que a fixação do antimónio na superfície obriga à libertação de ferro para a solução. Tratando-se de iões de cargas de sinal contrário (Sb(OH)_6^- e Fe^{3+}) a troca não poderá ser feita por permuta iónica mas, talvez, devido às maiores dimensões do ião Sb(OH)_6^- este force a saída do ião Fe^{3+} de menor tamanho.

4.4 Equilíbrio de bioissorção

O estudo do equilíbrio do processo de bioissorção, serve fundamentalmente para se estimar a capacidade máxima de bioissorção da alga tratada com ferro.

Na tabela 8 encontram-se os valores da concentração de antimónio, remoções obtidas e respetivos erros associados:

Tabela : Resultados experimentais do estudo do equilíbrio de bioissorção e erros associados.

Concentração Sb (mg/L)	q (mg/g)
0,6±0,2	0,61±0,06
2,34±0,06	0,95±0,03
4,00±0,03	1,00±0,01
7,2±0,2	1,27±0,06
11,45±0,08	1,33±0,05
16,1±0,2	1,5±0,1

Para este estudo, recorreu-se a 3 modelos bastante utilizados em estudos de equilíbrio de processos de bioissorção, sendo eles o modelo de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich (equações 2, 3 e 4). Da aplicação do modelo de Langmuir-Freundlich obtiveram-se parâmetros com erros superiores a 100% pelo que o modelo não foi considerado adequado para descrever o processo em causa. Na figura 15 e tabela 9 encontram-se os ajustes e resultados obtidos:

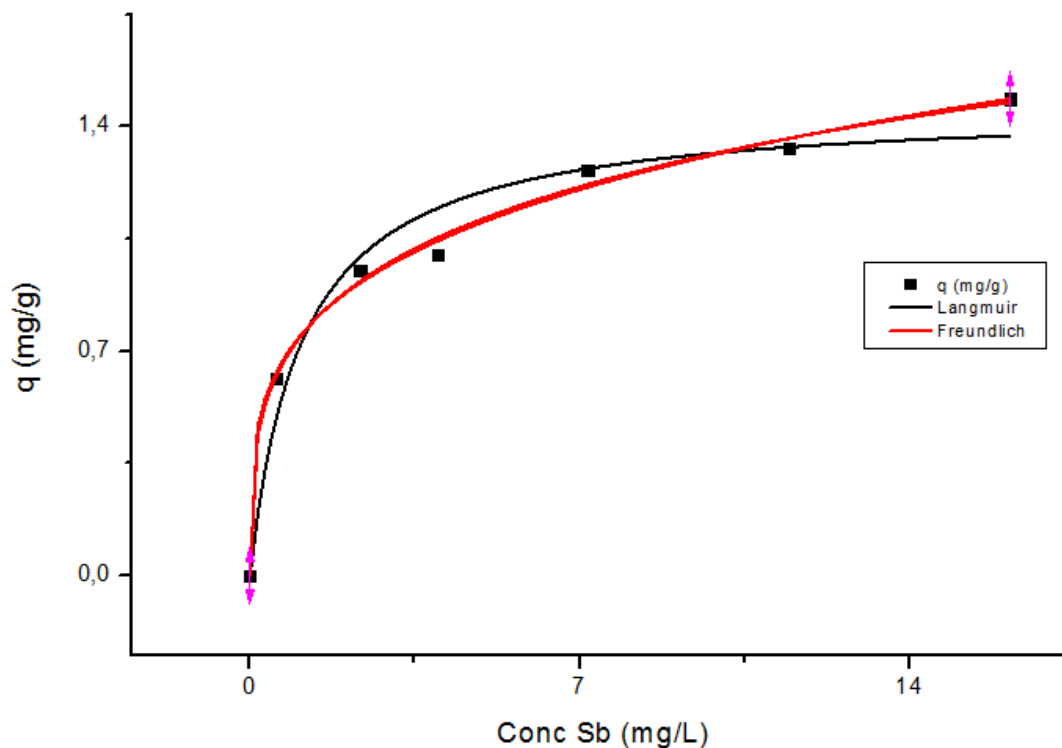


Figura : Ajuste dos modelos de equilíbrio de Langmuir e de Freundlich; S/L=2 g/L, pH=2.

Tabela : *Parâmetros obtidos por ajuste de modelos de equilíbrio de bioissorção.*

	Langmuir			Freundlich		
	q_L (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	$K_f [(mg/g)(L/mg)^{1/n}]$	n	R^2
Valor	1,47	0,9	0,959	0,70	4,0	0,994
Erro	0,09	0,3	-	0,03	0,3	-

O modelo de Langmuir revelou uma capacidade máxima de bioissorção de 1,47 mg/g por parte da alga tratada com ferro, valor comparável ao obtido a partir dos resultados cinéticos. A constante K_L , sendo próxima de 1, significa que a constante cinética de dessorção é próxima da de bioissorção. O modelo de Freundlich, revelou um processo isotérmico favorável, uma vez que o parâmetro n foi superior à unidade.

Como conclusão, é de referir que o modelo de Freundlich foi o modelo que melhor se ajustou aos pontos experimentais, com um coeficiente de correlação de 0,994. O modelo de Langmuir, apesar de apresentar uma pior correlação com os pontos experimentais, revelou uma capacidade máxima de bioissorção da alga próxima da obtida a partir dos dados cinéticos, sendo por isso o modelo considerado.

Apesar de se encontrar na bibliografia estudos de bioissorção com resultados de remoção da ordem das dezenas de mg de Sb por grama de bioissorvente, neste trabalho o processo foi estudado para concentrações em solução inferiores a 20 mg/L, mais próximas das situações reais encontradas.

Estudou-se a dessorção de ferro do bioissorvente em função da concentração de antimónio removido da solução. Na figura 16 apresenta-se a relação entre o número de moles de Sb adsorvidos e o número de moles de Fe dessorvidos. Da regressão linear aplicada aos pontos experimentais obteve-se uma reta de declive $3,1 \pm 0,2$ e uma ordenada na origem com um erro associado que inclui o zero. Este resultado sugere que por cada 3 moles de antimónio fixadas há 1 de ferro que é dessorvida. Como já foi referido não se poderá afirmar que se trata de permuta iónica, uma vez que estão envolvidos iões de carga diferente, mas poderá ser uma substituição por razões de espaço na ocupação da superfície. Se assim for, os resultados sugerem uma maior afinidade do antimónio para o bioissorvente em relação ao ferro:

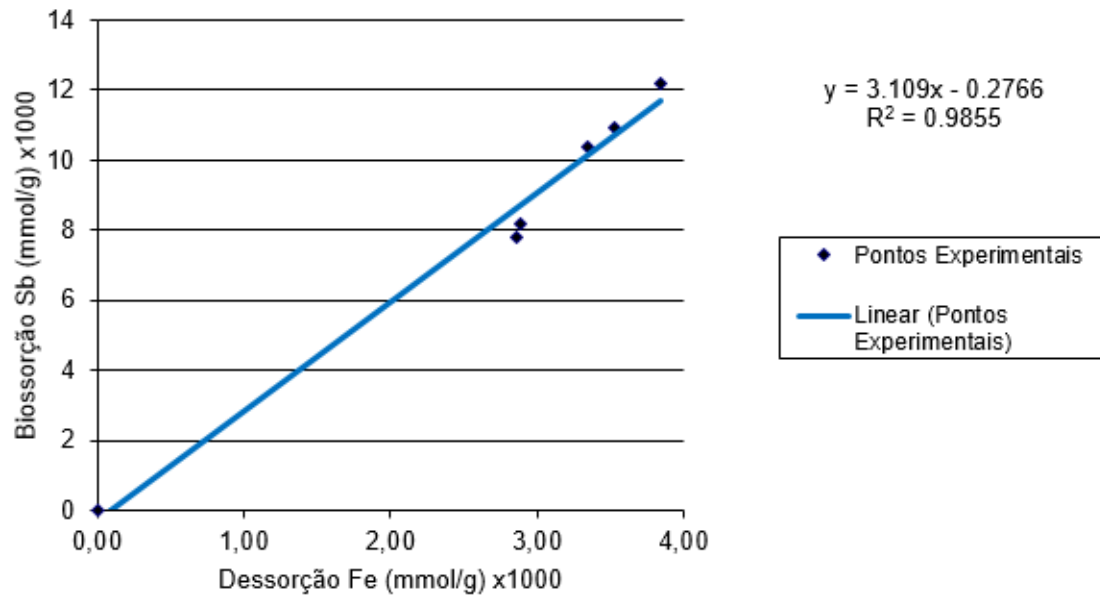


Figura : Dessorção de ferro nos ensaios isotérmicos; S/L=2 g/L, pH=2.

5. Conclusões

Neste trabalho utilizou-se para análise de arsénio a espectrofotometria de absorção atómica de chama com sistema de geração de hidretos. Esta técnica tinha como vantagem a utilização de um agente redutor, o borohidreto de sódio (NaBH_4), que permitia a redução de todo o As (V) presente na solução para As (III), composto este mais volátil, originando um ganho de sensibilidade. Efetuadas as análises também com recurso à espectrofotometria de absorção atómica de chama, concluiu-se que tanto a casca de amêndoa como a alga não removeram arsénio.

Os resultados obtidos levaram-nos a abandonar o estudo com arsénio tendo-se optado por estudar a bioissorção de antimónio nos mesmos bioissorventes. Concluiu-se que a alga pré-tratada com ferro a pH 3 obteve uma maior remoção de antimónio (2,121 mg/g), apesar de se ter selecionado o pH 2 como condição ótima, já que nos ensaios a pH 3 havia precipitação do ferro, o que obrigava a uma filtração da amostra antes da análise e, por conseguinte, à possibilidade de introdução de mais erros experimentais. Também se concluiu que a capacidade de fixação de Sb por parte da casca era cerca de 50% mais baixa do que a da alga tratada com ferro.

Do estudo da razão sólido-líquido ótima, chegou-se à conclusão que a melhor concentração de alga com ferro na suspensão era de 2 g/L.

Do estudo cinético da bioissorção, o modelo de Lagergren de pseudo segunda ordem foi o que melhor descreveu o comportamento cinético do processo. Os dois modelos ajustaram igualmente bem à parte inicial da curva, tendo-se obtido valores de k semelhantes. O ajuste cinético também revela que o equilíbrio se atinge ao fim de sensivelmente 8 horas.

Do estudo do equilíbrio da bioissorção, o modelo de Freundlich foi o modelo que melhor se ajustou aos pontos experimentais ($R^2=0,994$). O modelo de Langmuir, apesar de não se ajustar tão bem aos pontos experimentais, revelou uma capacidade máxima de bioissorção da alga próxima da obtida a partir dos dados cinéticos, sendo por isso o modelo considerado, com uma capacidade máxima de bioissorção de 1,47 mg/g. Da aplicação do modelo de Langmuir-Freundlich obtiveram-se parâmetros com erros

superiores a 100% pelo que o modelo não foi considerado adequado para descrever o processo em causa. Durante o processo de adsorção verificou-se a libertação de uma mol de Fe por cada 3 moles de Sb removidas da solução, sugerindo uma maior afinidade da superfície para o antimónio relativamente ao ferro.

6. Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos realizados

Os objetivos do trabalho foram parcialmente atingidos, tendo-se obtido resultados bastante satisfatórios na bioissorção de antimónio. Na bioissorção de arsénio, tanto com casca de amêndoa como para a alga *Ascophyllum nodosum*, os resultados não foram de encontro ao que seria espectável. Inúmeros documentos bibliográficos consultados antes da realização do trabalho experimental, inclusive estudos feitos no mesmo laboratório, relatavam a ocorrência de uma bioissorção significativa de arsénio com o uso de algas. A casca de amêndoa, apesar de ser um bioissorvente nunca antes testado, pela sua composição química e pelos tratamentos efetuados com ácido nítrico e cloreto de ferro, apresentava à partida condições favoráveis para que o processo de bioissorção de arsénio ocorresse com sucesso.

6.2 Limitações e trabalho futuro

Pelos resultados obtidos na bioissorção de arsénio, a espectrofotometria de absorção atómica de chama acoplada com sistema de geração de hidretos, com recurso ao espectrofotómetro GBC 932 Scientific Equipment PTY - modelo 932, revelou ser um fator bastante limitador, onde nunca foi possível replicar os resultados devido à instabilidade do aparelho, mesmo sob as mesmas condições experimentais e com as mesmas amostras analisadas em momentos distintos. Também se deve ter em conta a hora em que se efetuam as análises, já que em horas de ponta (início da manhã), os picos de corrente elétrica originados pela utilização intensiva de aparelhos elétricos em todo o departamento, podem originar uma maior instabilidade do espectrofotómetro.

Analisando cuidadosamente os resultados, é possível verificar que a quantidade de metal bioissorvido por unidade de massa de bioissorvente (q), difere entre os ensaios do estudo do efeito do pH, do efeito da razão sólido-líquido e dos ensaios cinéticos e de equilíbrio, sob as mesmas condições experimentais. Este parâmetro é característico do bioissorvente utilizado, e por isso não pode variar de forma significativa. Com a experiência, o fator que induziu a este erro foi descortinado, sendo só perceptível com a

experiência da execução dos ensaios. Ao adicionar o bioissorvente à solução aquosa que contém o metal, este provoca um desvio do pH dessa mesma solução, que é preciso ajustar a fim de manter as condições iniciais. Este desvio no valor de pH é tanto maior, quanto mais próximo da neutralidade for o pH. A partir do pH 3, as suspensões tinham de ser permanentemente ajustadas durante a primeira hora, até atingirem o equilíbrio, originando um aumento significativo do volume da amostra por adição das soluções de ácido e base, originando a diluição da suspensão e consequente aumento da capacidade da remoção aparente do bioissorvente. Com a experiência na realização dos ensaios, o volume adicionado de soluções de ajuste de pH foi diminuindo, sendo esse o motivo da obtenção de capacidades cada vez menores de bioissorção de metal por parte da alga.

Para trabalho futuro, é de salientar que a alga *Ascophyllum nodosum* tratada com ferro, revelou ter boa capacidade para bioissorver antimónio de soluções aquosas, tendo-se em determinadas condições remoções na ordem dos 60%. Para se avançar para o estudo em coluna, é necessário estudar-se primeiro a manutenção da sua capacidade após ciclos de regeneração, procedendo-se à dessorção do metal da alga com agentes dessorventes, como uma solução de 0,5 mol/L de HCl [10], de forma a permitir a reutilização do bioissorvente.

Será interessante estudar o processo de remoção para concentrações em solução mais baixas (menores que 1 mg/L), de modo a encontrar um sistema simples de produção de água para consumo humano a partir de água contaminada com arsénio ou antimónio.

7. Bibliografia

- [1] Arribas, D. M. A.; *Tratamento de águas contaminadas com arsénio por adsorção em algas*; Tese de mestrado desenvolvida no âmbito da disciplina de Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Académico, FEUP (2009).
- [2] Freitas, O. M. M.; *Eliminação de iões metálicos em solução aquosa por bio sorção em macroalgas marinhas*; Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química e Biológica (2007).
- [3] Dittert, I. M.; Turning Laminaria digitata seaweed into a resource for sustainable and ecological removal of trivalent chromium ions from aqueous solutions; *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2012, pages 1-11.
- [4] Mandal, B. K.; Suzuki, K. T.; *Arsenic round the world: a review*; *Talanta* 58 (2002) 201–235.
- [5] Mohan, D.; Pittman Jr., C. U.; *Arsenic removal from waterwastewater using adsorbents-A critical review*; *Journal of Hazardous Materials* 142 (2007) 1–53.
- [6] Jovanovic, B. M.; Vukasinovic-Pesic, V. L.; Veljovic, D. N.; Rajakovic, L. V.; *Arsenic removal from water using low-cost adsorbents – a comparative study*; *J. Serb. Chem. Soc.* 76 (10) 1437–1452 (2011).
- [7] Ungureanu, G.; *Arsenic and Antimony – an overview*; trabalho não publicado (2013).
- [8] Wilson, S. C.; Lockwood, P. V.; Ashley, P. M.; Tighe, M.; *The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: A critical review*; *Environmental Pollution* 158 (2010) 1169–1181.
- [9] Sun, F.; Wu, F.; Liao, H.; Xing, B.; *Biosorption of antimony(V) by freshwater cyanobacteria Microcystis biomass: Chemical modification and biosorption mechanisms*; *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 1082– 1090.

- [10] Uluozlu, O. D.; Sari, A.; Tuzen, M.; *Biosorption of antimony from aqueous solution by lichen (Physcia tribacia) biomass*; Chemical Engineering Journal 163 (2010) 382–388.
- [11] Sítio da internet: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/arsenic/en/ (consultado em 14/11/2013).
- [12] Thakur, L. S.; Semil, P.; *Removal of arsenic in aqueous solution by low cost adsorbent_A short review*; International Journal of ChemTech Research, Vol.5, No.3, pp 1299-1308, 2013.
- [13] Malik, A. H.; Khan, Z. M.; Mahmood, Q.; Nasreen, S.; Bhatti, Z. A.; *Perspectives of low cost arsenic remediation of drinking water in Pakistan and other countries*; Journal of Hazardous Materials 168 (2009) 1–12.
- [14] Mondal, P.; Bhowmick, S.; Chatterjee, D.; Figoli, A.; Bruggen, B.; *Remediation of inorganic arsenic in groundwater for safe water supply: A critical assessment of technological solutions*; Chemosphere 92 (2013) 157–170.
- [15] Jeppu, G. P.; Clement, T. P.; *A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects*; Journal of Contaminant Hydrology 129–130 (2012) 46–53.
- [16] Chowdhury, Md. R. I.; Mulligan, C.N.; *Biosorption of arsenic from contaminated water by anaerobic biomass*; Journal of Hazardous Materials 190 (2011) 486–492.
- [17] Aryal, M.; Ziagova, M.; Liakopoulou-Kyriakides, M.; *Study on arsenic biosorption using Fe(III)-treated biomass of Staphylococcus xylosus*; Chemical Engineering Journal 162 (2010) 178–185.
- [18] Niu, C. H.; Volesky, B.; Cleiman, D.; *Biosorption of arsenic (V) with acid-washed crab shells*; Water Research 41 (2007) 2473-2478.
- [19] Barra, C. M.; Santelli, R. E.; Abrão, J. J.; Guardia, M.; *Especiação de Arsénio – uma revisão*; Química Nova, volume 23, páginas 58-70, janeiro 2000.

- [20] Macedo, S. M.; *Estratégias analíticas para análise de especiação de arsénio, antimónio e selênio em amostras ambientais usando amostragem por suspensão e HG AAS*; Tese de doutoramento, submetida ao Colegiado de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia (2010).
- [21] Sari, A.; Tuzen, M.; *Biosorption of As(III) and As(V) from aqueous solution by macrofungus (Inonotus hispidus) biomass: Equilibrium and kinetic studies*; Journal of Hazardous Materials 164 (2009) 1372–1378.
- [22] Vilar, V. J. P.; Botelho, C. M. S.; Boaventura, R. A. R.; *Equilibrium and kinetic modelling of Cd(II) biosorption by algae Gelidium and agar extraction algal waste*; Water Research 40 (2006) 291 – 302.
- [23] Vilar, V. J. P.; Sebesta, F.; Botelho, C. M. S.; Boaventura, R. A. R.; *Equilibrium and kinetic modelling of Pb²⁺ biosorption by granulated agar extraction algal waste*; Process Biochemistry 40 (2005) 3276–3284.
- [24] Sari, A.; Uluzlu, O. D.; Tuzen, M.; *Equilibrium, thermodynamic and kinetic investigations on biosorption of arsenic from aqueous solution by algae (Maugeotia genuflexa) biomass*; Chemical Engineering Journal 167 (2011) 155–161.

Anexo 1 – Ensaios de bioissorção de arsénio e antimónio com casca de amêndoa e alga *Ascophyllum nodosum*

As tabelas A1-A7 são apresentadas as concentrações e remoções registadas dos ensaios efetuados neste trabalho.

Tabela A1: Bioissorção de arsénio com casca de amêndoa (efeito pH), $C_0 \text{ As} = 10 \text{ mg/L}$; $S/L = 2 \text{ g/L}$.

pH	Casca Ferro			Casca Ácido			Casca Virgem		
	Conc. (mg/L)	Remoção (%)	q (mg/g)	Conc. (mg/L)	Remoção (%)	q (mg/g)	Conc. (mg/L)	Remoção (%)	q (mg/g)
Padrão Inicial	10,228	-	-	11,167	-	-	8,968	-	-
1	-	-	-	11,999	0%	0	9,611	0%	0
2	10,670	0%	0	12,151	0%	0	8,240	0%	0
2,5	10,561	0%	0	-	-	-	-	-	-
3	10,418	0%	0	11,798	0%	0	8,658	$3,5 \pm 1,2\%$	$0,15 \pm 0,05$
4	12,808	0%	0	11,521	0%	0	10,448	0%	0

Tabela A2: Bioissorção de arsénio com *Ascophyllum nodosum* (efeito pH), $C_0 \text{ As} = 10 \text{ mg/L}$; $S/L = 2 \text{ g/L}$.

pH	Alga Ferro			Alga Ácido		
	Conc. (mg/L)	Remoção (%)	q (mg/g)	Conc. (mg/L)	Remoção (%)	q (mg/g)
Padrão In.	10,419	-	-	9,364	-	-
2	11,199	0%	0	10,459	0%	0
2,5	11,070	0%	0	-	-	-
3	10,677	0%	0	10,605	0%	0
3,5	9,542	$8,4 \pm 0,3 \%$	$0,43 \pm 0,01$	-	-	-
4	-	-	-	10,442	0%	0
5	-	-	-	9,043	$3,4 \pm 2,1\%$	$0,2 \pm 0,1$

Tabela A3: Remoção de antimónio com casca de amêndoa (efeito pH), $C_0 \text{ Sb} = 10 \text{ mg/L}$; $S/L = 2 \text{ g/L}$.

	pH	Conc. (mg/L)	Remoção (%)	q (mg/g)
	Padrão Inicial	11,168	-	-
Casca Ferro	2	9,354	16,24%	0,886
	3	9,017	19,26%	1,046
	4	8,401	24,77%	1,352
	2	10,201	8,66%	0,476
Casca Ácido	3	10,112	9,46%	0,525
	4	9,165	17,93%	0,992

Remoção de arsénio e antimónio de soluções aquosas por bioissorção

*Tabela A4: Bioissorção de antimónio com *Ascophyllum nodosum* tratada com ferro (efeito pH), $C_0Sb = 10 \text{ mg/L}$; $S/L = 2 \text{ g/L}$.*

pH	Conc (mg/L)	Conc. (mg/L) média	% remoção	q (mg/g)	q médio (mg/g)
Padrão Inicial	10,800	10,800	-	-	-
Alga Ferro pH 1,5	7,692	7,551	30,1 ± 1,3 %	1,531	1,609 ± 0,008
Alga Ferro pH 1,5 (1)	7,410			1,687	
Alga Ferro pH 2	6,881	7,124	34,0 ± 2,3%	1,950	1,818 ± 0,132
Alga Ferro pH 2(1)	7,367			1,686	
Alga Ferro pH 3	6,361	6,473	40,1 ± 1,0%	2,189	2,121 ± 0,068
Alga Ferro pH 3 (1)	6,584			2,053	

*Tabela A5: Bioissorção de antimónio com *Ascophyllum nodosum* tratada com ferro (variação de massa), pH 2; $C_0Sb = 10 \text{ mg/L}$.*

pH	Conc (mg/L)	Conc (mg/L) média	% remoção	q (mg/g)	q (mg/g) média
Padrão Inicial	9,879	9,879	-	-	-
3 g/L	5,011	5,134	48,0 ± 1,2%	1,597	1,559 ± 0,038
3 g/L (1)	5,256			1,522	
4 g/L	4,900	4,714	52,3 ± 1,9%	1,231	1,279 ± 0,048
4 g/L (1)	4,527			1,327	
5 g/L	3,940	3,836	61,2 ± 1,1%	1,184	1,206 ± 0,022
5 g/L (1)	3,732			1,228	

*Tabela A6: Cinética da bioissorção de antimónio com *Ascophyllum nodosum* tratada com ferro, pH 2; $C_0Sb = 10 \text{ mg/L}$; $S/L = 2 \text{ g/L}$.*

t (min)	Conc. (mg/L)	% remoção	q (mg/g)	Dessorção Ferro (mg/l)
0	10,250	-	-	0
15	9,555	6,8%	0,339	2,073
30	8,657	15,5%	0,780	4,148
60	8,463	17,4%	0,882	5,231
120	8,058	21,4%	1,073	5,937
240	7,930	22,6%	1,150	5,704
480	7,610	25,8%	1,285	6,044
1080	7,838	23,5%	1,196	6,667

Remoção de arsénio e antimónio de soluções aquosas por bioissorção

*Tabela A7: Isotérmica de bioissorção de antimónio com *Ascophyllum nodosum* tratada com ferro, pH 2, S/L = 2g/L.*

	Conc (mg/L)	% remoção	Massa Casca (g)	Conc. Alga g/L	q (mg/g)
Alga 2 ppm	0,670	62,92%	0,1023	2,046	0,556
Alga 2 ppm (1)	0,447	75,26%	0,1011	2,022	0,673
2 ppm	1,807	-	-	-	-
Alga 5 ppm	2,281	46,52%	0,1011	2,022	0,981
Alga 5 ppm (1)	2,392	43,92%	0,1013	2,026	0,924
5 ppm	4,265	-	-	-	-
Alga 7 ppm	3,969	34,14%	0,1024	2,048	1,004
Alga 7 ppm (1)	4,021	33,27%	0,101	2,020	0,993
7 ppm	6,026	-	-	-	-
Alga 10 ppm	7,046	27,60%	0,1013	2,026	1,326
Alga 10 ppm (1)	7,287	25,12%	0,1014	2,028	1,206
10 ppm	9,732	-	-	-	-
Alga 15 ppm	11,370	19,65%	0,1007	2,014	1,380
Alga 15 ppm (1)	11,530	18,52%	0,1022	2,044	1,282
15 ppm	14,150	-	-	-	-
Alga 20 ppm	16,310	14,76%	0,1020	2,040	1,384
Alga 20 ppm (1)	15,940	16,69%	0,1005	2,010	1,589
20 ppm	19,134	-	-	-	-